

**ENTWICKLUNG UND AUFBAU
EINER DICHEMESSANLAGE ZUR MESSUNG DER
SIEDE- UND TAUDICHTEN REINER FLUIDER STOFFE
AUF DER GESAMTEN PHASENGRENZKURVE**

REINER KLEINRAHM

*Diss. Bochum
1903*



**ENTWICKLUNG UND AUFBAU
EINER DICHTEMESSANLAGE ZUR MESSUNG DER
SIEDE- UND TAUDICHTEN REINER FLUIDER STOFFE
AUF DER GESAMTEN PHASENGRENZKURVE**

DOKTORARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

REINER KLEINRAHM

Ratingen

Bochum 1983

Doktorarbeit eingereicht am: 22. Juni 1983
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1983
Referent: Prof. Dr.-Ing. W. Wagner
Korreferent: Prof. Dr. phil. F. Kohler

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermo- und Fluidodynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Wagner, der diese Arbeit anregte und ihre Durchführung ermöglichte. Seine wertvollen Ratschläge in zahlreichen Diskussionen und seine stetige fördernde Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. phil. F. Kohler gebührt mein Dank für sein wohlwollendes Interesse, mit dem er die Arbeiten verfolgte, und für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonders herzlich möchte ich mich bei jedem einzelnen meiner Mitarbeiter und Kollegen, den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und des Zeichenbüros für ihre geleistete Arbeit bedanken. Ihre stetige Hilfsbereitschaft und ihre Einsatzfreude bewirkten ein Klima, in dem ich gerne gearbeitet habe. Ohne ihre Leistungen wäre der Aufbau der Meßanlage nicht möglich gewesen.

Bochum, Juni 1983

P. Lamm

Übersicht

Zur Auslegung technischer Anlagen in den Bereichen Energie- und Verfahrenstechnik müssen die Stoffdaten der Arbeitsfluide bekannt sein. Diese Daten werden durch Zustandsgleichungen beschrieben. Zur Aufstellung zuverlässiger thermodynamischer Zustandsgleichungen für reine Fluide werden insbesondere genaue Dichtemeßwerte auf der technisch wichtigen Phasengrenzkurve Gas - Flüssigkeit benötigt. Gerade hier liegen aber auch für häufig eingesetzte Stoffe nur unzulängliche Meßdaten vor.

Deshalb wurde eine neue Dichtemeßanlage aufgebaut, mit der speziell die Siede- und Taudichten reiner fluider Stoffe auf der gesamten Phasengrenzkurve in einem Temperaturbereich von -220°C bis $+80^{\circ}\text{C}$, einem Druckmeßbereich von $0,1$ - 80 bar und einem Dichtemeßbereich von 1 - 2.000 kg/m^3 meßbar sind. Als Meßprinzip dient die Auftriebsmethode. Sie wird jedoch in einer neuartigen Weise angewendet, wobei anstelle des bislang üblichen einen Senkkörpers zwei speziell aufeinander abgestimmte Senkkörper verwendet werden. Die zur Halterung der Senkkörper benötigte Kraft wird über eine magnetische Schwebekupplung berührungslos durch eine Trennwand vom Drucksystem der Meßzelle zur Atmosphäre hin übertragen und dort mit einer Halbmikrowaage gemessen. Zur Bestimmung der Taudichte wurde ein neues Meßprinzip entwickelt. Die Unsicherheit der ermittelten Dichten beträgt $\pm 0,02$ % vom Meßwert bzw. $\pm 0,005$ kg/m^3 . Zum Funktionsnachweis wurde die Phasengrenze von Methan vermessen.

Inhaltsverzeichnis:

Seite

Formelzeichen.....	IV
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Auswahl des Dichtemeßverfahrens.....	5
3. Konzeption der neuen Dichtemeßanlage.....	14
3.1 Prinzipieller Aufbau der Meßapparatur.....	14
3.2 Das verwendete Dichtemeßverfahren.....	17
4. Technische Ausführung der Meßanlage.....	23
4.1 Übersicht der Gesamtanlage.....	23
4.2 Detaillierte Konstruktion der Meßapparatur.....	24
4.3 Schaltschema.....	34
4.4 Temperaturregelung.....	37
4.5 Temperaturmessung.....	42
4.6 Füllstandsmeßeinrichtung.....	44
4.7 Differenzdruckgeber und Prüfeinrichtung.....	50
4.8 Druckmessung.....	57
4.9 Mikrowaage und Magnetkupplung.....	61
4.10 Dichtemessung.....	70
5. Beschreibung der Versuchsdurchführung.....	77
5.1 Versuchsplanung.....	77
5.2 Inbetriebnahme und Meßdurchführung.....	78
5.3 Aufbereiten der Meßergebnisse.....	82
5.4 Abschätzung der Meßunsicherheit.....	84
6. Versuchsergebnisse für Methan.....	91
6.1 Experimentelle Ergebnisse.....	91
6.2 Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Meßwerte von Methan.....	97
6.3 Vergleich der eigenen Meßdaten mit ausgewählten Literaturwerten.....	105
6.4 Neue Korrelationsgleichungen für die Phasen- grenzkurve.....	129
6.5 Diskussion der Meßanlage.....	136
7. Zusammenfassung.....	139
8. Literaturverzeichnis.....	142

	Seite
9. Anhang.....	155
9.1 Die wichtigsten Konstruktionszeichnungen.....	156
9.2 Liste der als zuverlässig ausgewählten Meßwerte von Methan.....	169
9.3 Tabellierte Zustandsgrößen von Methan als Hilfs- werte für die Messung und Auswertung.....	177
9.4 Tabelle der Zustandsgrößen auf der Phasengrenze Gas - Flüssigkeit von Methan, berechnet mit den neu aufgestellten Gleichungen.....	181

Lebenslauf

Formelzeichen

A	Fläche
E	Elastizitätsmodul
F	Kraft
g	Erdbeschleunigung
G	Gewicht
h	Höhe
I	Strom
K	Volumenänderungskoeffizient
m	Masse
	Waagenanzeige
M	Molmasse (Für Methan: $M = 16,043 \text{ g/mol}$)
p	Absolutdruck
P	Leistung
$\dot{Q}$	Wärmestrom
r	Verdampfungsenthalpie
R	Gaskonstante
	Widerstand
Rm	allgemeine Gaskonstante ($8,3143 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$)
T	Kelvin Temperatur nach der IPTS-68
t	Celsiustemperatur
U	Spannung
v	spezifisches Volumen
V	Volumen
Z	Realfaktor
α	Wärmeübertragungskoeffizient
	Ausdehnungskoeffizient
γ	Kompressibilitätskoeffizient
Δ	Differenz
σ	Standardabweichung

Tiefgestellte Indizes

A	Anzeigewert
b	berechneter Wert
c	kritischer Punkt
g	Gaszustand
ges	Gesamtunsicherheit eines Meßwerts
G	Goldscheibe
K	Kugel
L	Luft
M	Wägemassen, Kalibriermasse
m	Meßwert
P	auf den Druck bezogen
Pt	Platinthermometer
s	Sättigungszustand
sn	normaler Siedepunkt bei 1,01325 bar
tr	Tripelpunkt
T	auf die Temperatur bezogen
Vak	Vakuum
W	Waagenanzeige
o	Bezugszustand
1,2	Zustände

Hochgestellte Indizes

'	Siedelinie
"	Taulinie
→	Vektor
-	Mittelwert

Abkürzungen

v.M.	relativ vom Meßwert
------	---------------------

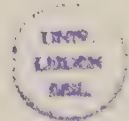
1. Einleitung und Aufgabenstellung

Um die allgemeinen Beziehungen der Thermodynamik praktisch anwenden zu können - beispielsweise zur Auslegung technischer Anlagen zur Energie- oder Stoffumwandlung -, müssen die Eigenschaften der Stoffe, die in die thermodynamischen Rechnungen eingehen, bekannt sein. Diese Eigenschaften der Stoffe werden durch Zustandsgleichungen beschrieben. Zur Bestimmung der Zustandsgleichungen benötigt man zuverlässige Daten der thermischen und kalorischen Zustandsgrößen.

Da die Vorausberechnung der Stoffdaten mit Hilfe physikalischer Modelle nur in Ausnahmefällen mit zufriedenstellender Genauigkeit gelingt, müssen die Zustandsgrößen gemessen und die Meßwerte durch geeignete empirische Zustandsgleichungen approximiert werden.

Zur Erfassung der Meßwerte reiner fluider Stoffe werden Zustandsgleichungen aufgestellt, die das gesamte fluide Gebiet mit nur einer Gleichung beschreiben. Damit diese thermischen oder kanonischen Zustandsgleichungen auch die technisch wichtigen Verdampfungsgleichgewichte zuverlässig wiedergeben und zudem die Berechnung der kalorischen Daten des Flüssigkeitsgebietes gestatten, sind vor allem genaue Meßwerte auf der Phasengrenzkurve Gas - Flüssigkeit erforderlich. Die prinzipielle Abhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen p, v, T eines reinen Stoffes voneinander zeigt Bild 1; die zentrale Lage der Siede- und Taulinie ist deutlich erkennbar.

Während jedoch im homogenen Zustandsgebiet für viele Stoffe verlässliche Meßwerte vorliegen, streuen gerade die Sättigungsdichten - mit Ausnahme der Siededichte weniger Fluide - erheblich stärker [2-8]. Daten für die Taudichten liegen aufgrund meßtechnischer Schwierigkeiten außerdem nur sehr lückenhaft vor.



Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, eine Meßanlage aufzubauen, mit der die Siede- und Taudichten der technisch wichtigen reinen fluiden Stoffe in Abhängigkeit von der Siedetemperatur vom Tripelpunkt bis dicht unterhalb des kritischen Punktes mit der

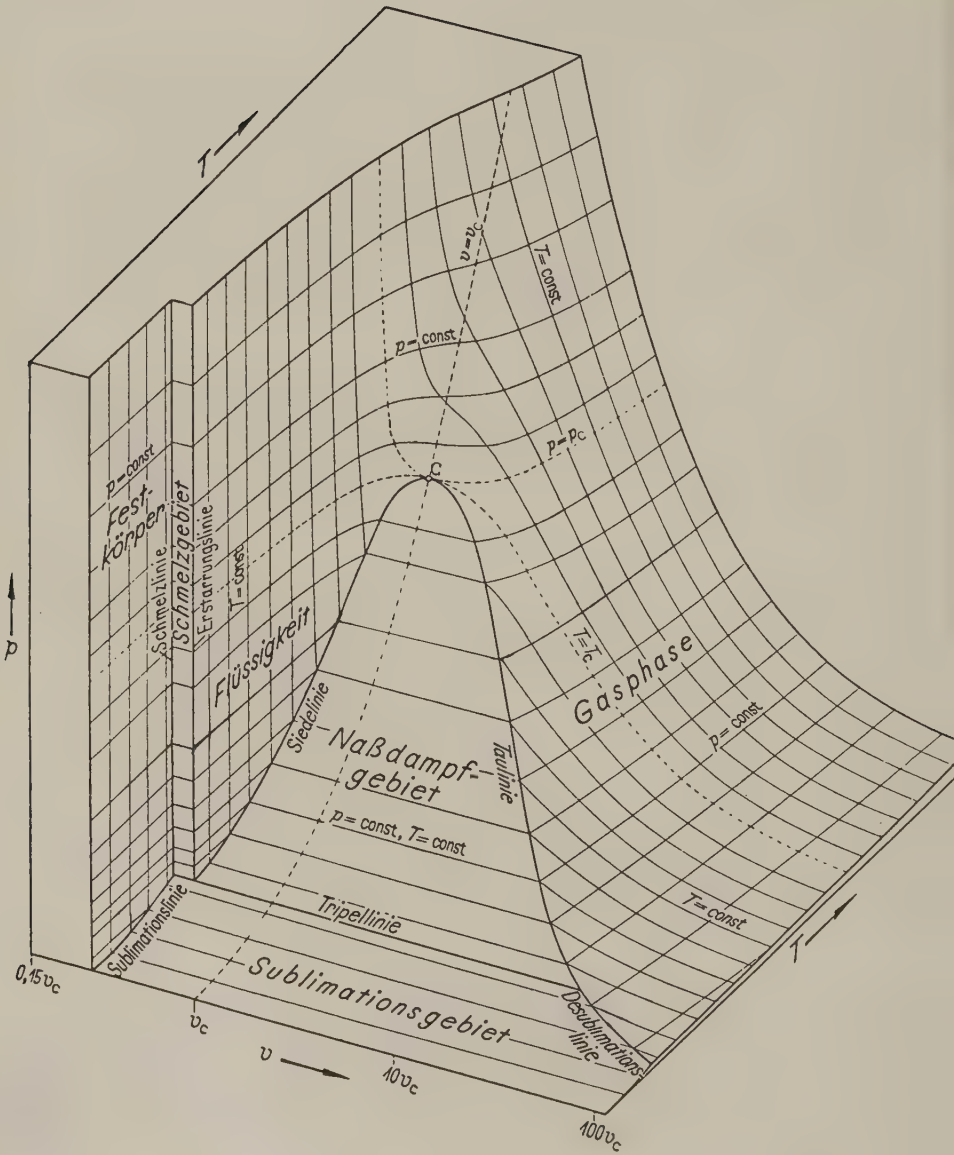


Bild 1: Beispiel für die prinzipielle Abhängigkeit der p, v, T -Daten eines reinen fluiden Stoffes [aus 1].

heute gebotenen Genauigkeit gemessen werden sollen. Obwohl die Dampfdrücke vielfach hinreichend genau bekannt sind, ist es zweckmäßig, gleichzeitig auch diese Zustandsgröße zu messen. Die Auswahl und die Reihenfolge der zu vermessenden Fluide ergibt sich aus ihrer technischen oder wissenschaftlichen Bedeutung. Als Beispiel seien hier Kohlenwasserstoffe, Kältemittel, Stickstoff, Sauerstoff und Edelgase genannt. Bild 2 zeigt die Phasengrenzkurve einiger ausgewählter Stoffe.

Aus der Lage der Phasengrenze der zu vermessenden Stoffe ergibt sich ein Temperaturbereich von -220°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ (200°C), ein Druckbereich von 0,1 - 80 bar (150 bar) und ein extrem großer Dichtemeßbereich von ca. 1 - 2000 kg/m^3 . Da die Dampfdrücke und Taudichten einiger Fluide sehr gering sind, wurde die untere Grenze des Druck- und Dichtemeßbereiches unter Berücksichtigung der technischen Realisierbarkeit angegeben.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe ist das verwendete Dichtemeßverfahren von ausschlaggebender Bedeutung. Im nächsten Kapitel werden daher die heute bekannten Meßverfahren auf ihre Eignung hin untersucht und bewertet. Das daraus entwickelte Dichtemeßverfahren wird im dritten Kapitel erörtert. In Kapitel 4 ist die technische Ausführung der Meßanlage detailliert beschrieben. Zum Funktionsnachweis wurde die Phasengrenze von Methan vermessen. Die Versuchsdurchführung wird im fünften Kapitel erläutert. Im sechsten Kapitel werden die Versuchsergebnisse dargelegt und dort gleichzeitig mit dem neu entwickelten Meßverfahren diskutiert.

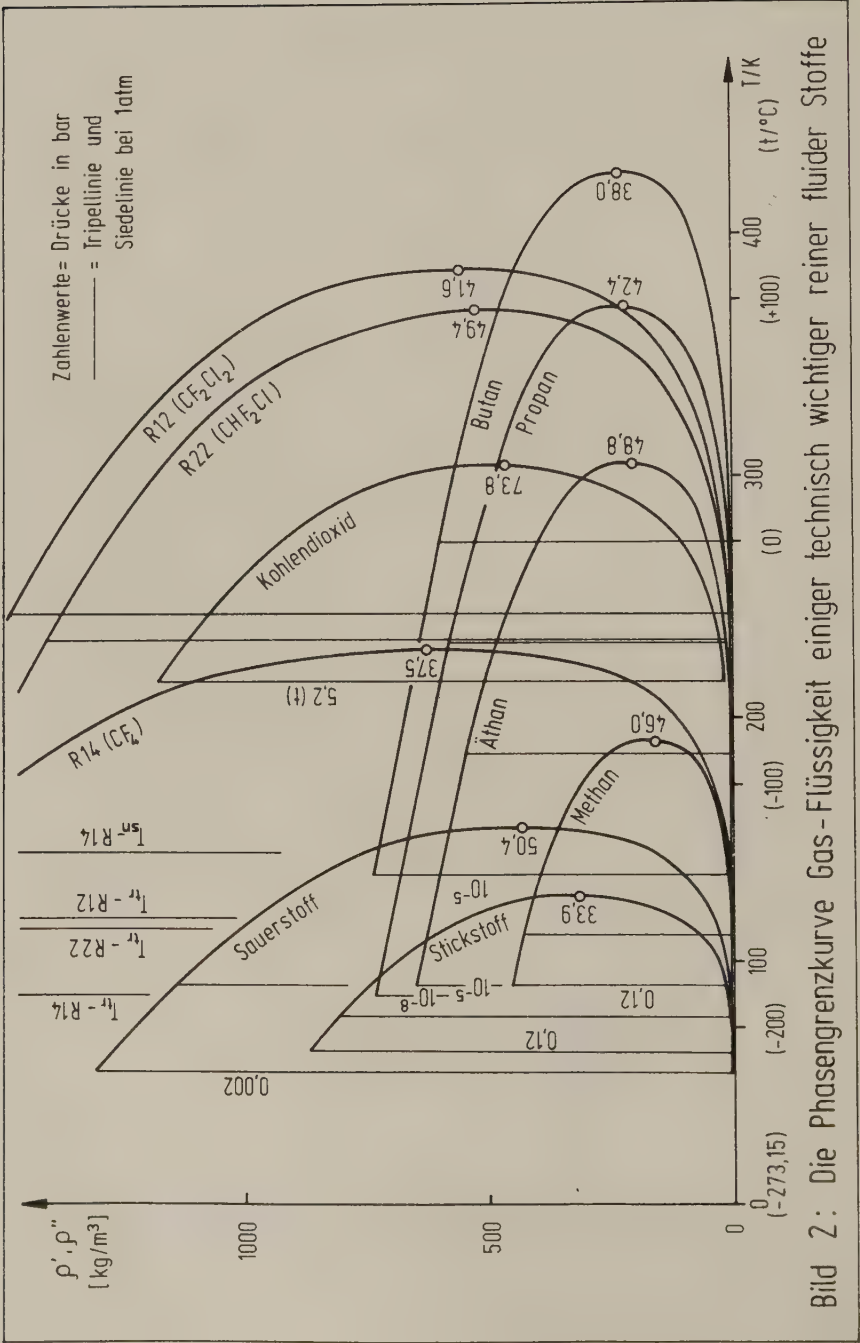


Bild 2: Die Phasengrenzcurve Gas-Flüssigkeit einiger technisch wichtiger reiner fluider Stoffe

2. Auswahl des Dichtemeßverfahrens

Die wesentlichste Entscheidung bei der Projektierung der Meßanlage war die Wahl des Dichtemeßverfahrens. Zu Beginn des Projektes wurde daher eine Untersuchung von Dichtemeßverfahren durchgeführt [9], um entweder ein geeignetes Verfahren auszuwählen oder um aus der Synthese einzelner Anregungen ein neues Verfahren zu entwickeln. Die Kernaussagen dieser Studie werden im folgenden referiert.

Die verschiedenen Grundprinzipien und Verfahren zur Messung der Dichte fluider Stoffe sind in Tabelle 1 aufgelistet. Zusammenfassende Übersichten von bisher angewendeten und gebräuchlichen Methoden werden in [10-19] beschrieben. Daneben sind in der Literatur eine Vielzahl von Veröffentlichungen über Dichtemeßapparaturen zu finden, die, jeweils für einen bestimmten Zweck konzipiert, eines der genannten Prinzipien zur Dichtemessung benutzen.

Die wichtigsten Kriterien zur Auswahl eines zuverlässigen Meßverfahrens sind:

- Eignung für die Messung speziell auf der Siede- und Taulinie. (Problem: Sieden oder Kondensation des Fluids dürfen die Messungen nicht verfälschen.)
- Anwendbar im vorgegebenen Druck-, Temperatur- und Dichtebereich. (Problem: Das Verfahren sollte insbesondere in einem großen Dichtebereich von ca. $1 - 2000 \text{ kg/m}^3$ einsetzbar sein.)
- Hohe Genauigkeit des Meßverfahrens im gesamten Gebiet. (Die angestrebte Genauigkeit der Dichtemeßwerte beträgt wenige $\pm 10^{-4}$ relativ bzw. wenige $\pm 0,001 \text{ kg/m}^3$ absolut.)
- Möglichst einfacher Aufbau der Meßanlage; hohe Betriebssicherheit; geringer Zeitbedarf pro Meßwert.

Die aufgelisteten verschiedenen Verfahren zur Vermessung der Dichte wurden nach diesen Kriterien auf ihre Eignung hin untersucht und bewertet. Die wichtigsten Ergebnisse dazu werden im folgenden ebenfalls erörtert.

a) Extrapolationsverfahren

Das Extrapolationsverfahren ist keine Meßmethode, sondern eine Verfahrensweise, um aus Meßwerten im homogenen Gebiet Daten auf der Phasengrenzkurve zu bestimmen. Diese Vorgehensweise wird als erstes beschrieben, um die verschiedenen Meßprinzipien auch unter diesem Aspekt werten zu können.

Es ist heute im allgemeinen üblich, die thermischen Zustandsgrößen p, ρ, T im homogenen Zustandsgebiet auf Isochoren, Isothermen oder - seltener - auf Isobaren zu messen. Zur Ermittlung der Siede- und Taudichten werden diese Messungen häufig gezielt bis in die Nähe der Phasengrenzkurve durchgeführt, um dann die Meßwerte auf die Sättigungslinie zu extrapolieren. Verglichen mit der Meßgenauigkeit im homogenen Gebiet wird der Fehler der so ermittelten Siede- und Taudichten aber meist erheblich größer. Die Ursache dafür sind die benutzten Meßdaten. Wenn eine Apparatur speziell zur Vermessung des homogenen Gebietes entworfen wurde, so liegt der letzte Meßwert aus meßtechnischen Gründen meist noch relativ weit von der Sättigungslinie entfernt; außerdem wird der zur Extrapolation benötigte Druckabstand von der Phasengrenze nicht direkt gemessen. Als Folge davon können die Siededichten im Bereich $\rho' \leq 2\rho_c$ und insbesondere die Taudichten nur ungenau ermittelt werden.

Aufwendig ist dieses Verfahren, wenn es vor allem zur Bestimmung der Sättigungsdichten dienen soll. Für jeden geforderten Zustandspunkt auf der Phasengrenzkurve müssen dann mehrere Werte im homogenen Gebiet gemessen werden. Diese Gründe sprechen daher als Auswahlkriterien gegen das Extrapolationsverfahren und für eine Methode, mit der die Dichten direkt auf der Siede- und Taulinie meßbar sind. Wie im folgenden noch zu sehen ist, kann die Dichte der siedenden Flüssigkeit mit einigen Verfahren auch ohne besondere Probleme direkt auf der Phasen-

EINTEILUNG DER DICHESSVERFAHREN

Ermittlung der Dichte durch Bestimmung der Masse in kalibrierten Hohlvolumen										Dichtemessung mit Auftriebsverfahren		Hydrostat. Druck von Flüss. säulen		Indirekte Dichtemessverfahren				
Pyknometer (Isochores-Verfahren)		Piezometer (Isothermen-Verfahren)		Dilatometer (Isobaren-Verfahren)		Burnett-Verfahren (Isoth.-V.)		Hydrostatische Waagen		Frei schwebende Senkkörper		Schwimmungs-Verfahren			Optische u. dielekt. Verfahren		Radio-metrische Verfahren	
Kalibrierung des Volumens	Bestimmung der Masse	Meßzelle mit konstantem Volumen	Meßzelle mit variablem Volumen	Kompression durch flüssige Kolben (Kompression in externer zweiter Zelle)	Kompression durch feste Kolben	Kompression durch falltenbällige	Volumenänderung durch flüssige Kolben	Volumenänderung durch falltenbällige	Volumenänderung durch Einspr.o.Verdrängung	Bauformen wie beim Piezometer, jedoch Isobaren-satt Isothermenverfahren (Seltener Anwendung)	Spezielles Isothermen-verfahren zur Messung der Dichte von Gasen	Analysenwaagen, Mikrowaagen, Balkenwaagen Elektromagnetische Waagen (Abreißkraftmessung) Gasdichtewaagen	Teilweise eintauchende Senkkörper Gleichgewicht durch magnetische Kräfte (Abreißkraftmessung) Stabiler Schwebzustand durch magnetische Kräfte	Messung der Dichte von Flüssigkeiten über den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule	Biegeschwinger (von Stabinger) Oszillationschwinger (von Agar) Sonstige Schwingungsverfahren	Dielektrizitätsmessungen Interferometer Refraktometer Messung der Brechungsindizes	Sonstige Verfahren	Intensitätsschwächung von Strahlen

Abbildung 1: Einteilung der Dichtemeßverfahren

grenzkurve gemessen werden. Meßtechnisch wahrscheinlich unmöglich ist jedoch die Messung des gesättigten Dampfes direkt auf der Taulinie. Wenn die benutzte Meßzelle an irgendeiner Stelle geringfügig (einige mK) unterkühlt ist, so kondensiert dort der Dampf. Der dadurch verursachte Meßfehler kann erheblich sein.

Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wurde zur Messung der Taudichten in der aufgebauten Meßapparatur eine spezielle Lösung unter Einbeziehung des Extrapolationsverfahrens entwickelt. Dabei wird die Dichte des homogenen Gases auf einer Isothermen extrem dicht (ca. 1 - 10 mbar) unterhalb der Phasengrenzkurve gemessen. Auf diese Weise wird einerseits die Kondensation verhindert und andererseits der Einfluß des Extrapolationsfehlers am Gesamtfehler fast vernachlässigbar gering. Vor allem genügt jetzt ein einziger Meßwert - und zusätzlich lediglich die 1. Ableitung aus einer mäßig genauen Zustandsgleichung -, um die Taudichten verlässlich zu bestimmen. Das Verfahren wird in Abschnitt 3 beschrieben.

b) Pyknometer, Piezometer, Dilatometer

Die Dichte eines Stoffes ist durch die Gleichung $\rho = m/V$ definiert. Der naheliegendste Weg zur Bestimmung der Dichte eines Fluids ist demnach die Messung der Masse m eines Fluids, das sich in einem kalibrierten Hohlvolumen V befindet. Die Masse und das - konstante oder variable - Hohlvolumen einer Meßzelle können dazu mit Hilfe eines der in Tabelle 1 aufgelisteten Verfahren bestimmt werden. Die drei hier genannten speziellen Methoden dienen zur Messung der Dichte von Fluiden im homogenen Gas- und Flüssigkeitsgebiet.

Als Pyknometer werden Meßzellen mit einem konstanten Volumen bezeichnet. Durch die eingefüllte Masse liegt die Dichte $\rho = \text{konstant}$ fest. Pyknometer dienen somit zur Vermessung von Isocho-ren. Hierzu wird schrittweise die Temperatur der Meßzelle geändert und der sich einstellende Druck zusammen mit der Temperatur gemessen. Typische Meßanlagen aus dem Bereich der experimentellen Thermodynamik werden beispielsweise von Wagner [20], Blanke [21] und Smith [22] beschrieben.

Zur Messung der Dichten längs einer Isothermen verwendet man Piezometer. Bei gegebener Temperatur wird die Dichte und damit gleichzeitig der Druck variiert. Dies geschieht entweder durch Einspritzung des Meßfluides über eine Kapillare in die Meßzelle hinein (Meßzelle mit konstantem Volumen) oder durch direkte Veränderung des Meßzellenvolumens (Meßzelle mit variablem Volumen), zum Beispiel durch integrierte Faltenbälge [10-13, 15, 16].

Die Bauformen der Dilatometer entsprechen meist denen der Piezometer. Im Gegensatz zum Piezometer wird beim Dilatometer der Druck konstant gehalten, also eine Isobare vermessen, und die Temperatur stufenweise verändert [17].

Grundsätzlich sind Pyknometer oder Piezometer bei geeigneter technischer Ausführung auch zur Messung der Sättigungsdichten geeignet. Bei allen konstruktiven Vorschlägen ist allerdings besonders darauf zu achten, daß durch Kondensation oder Verdampfung des Fluids keine Meßfehler verursacht werden. In der hier referierten Studie [9] ist ein denkbares Pyknometerverfahren anhand einer Prinzipskizze näher erörtert worden. Während Pyknometer jedoch gut zur isochoren Vermessung des homogenen Bereiches geeignet sind, erfordert die Bestimmung von Sättigungsdichten damit einen vergleichsweise hohen Zeitaufwand, da pro Füllung lediglich ein Meßwert ermittelt werden kann. Darüber hinaus wird zur Vermeidung von Meßfehlern infolge von Sieden oder Kondensation die konstruktive Ausführung aufwendiger. Aus diesen Gründen wurde nach einem Vergleich solcher Verfahren mit einer weiter unten diskutierten Auftriebsmethode keines der drei beschriebenen Verfahren als Meßprinzip ausgewählt.

c) Burnett-Verfahren

Ein Verfahren speziell zur Vermessung der Gasdichte wurde 1936 von Burnett [23, 10, 11] gefunden. Über die Expansion des Meßgases in diskreten, wählbaren Schrittweiten können die Dichten längs einer Isothermen ermittelt werden. Zur Messung der Taudichte ist dieses Verfahren kaum geeignet.

d) Dichtemessung mit Auftriebsverfahren

Wenn sich ein Festkörper, Senkkörper genannt, in einem Fluid befindet, so wirkt auf ihn eine Auftriebskraft F , die sich aus dem Oberflächenintegral

$$\vec{F} = - \iint_A p \cdot d\vec{A} = \iint_A (p_o + p_h) \cdot d\vec{A} \quad \vec{F} = \text{Auftriebskraft}$$

p = Druck Index o = statisch
 Index h = hydrostatisch

$$\vec{F} = - \iint_A \rho(h) \cdot \vec{g} \cdot \vec{h} \cdot d\vec{A} \quad A = \text{Oberfläche des Senkkörpers}$$

$\vec{g}$ = Schwerkraft

$$\vec{F} = - \bar{\rho} \cdot \vec{g} \cdot \iint_A h d\vec{A} \quad \vec{h} = \text{Höhe über einer Bezugsebene}$$

ρ = Dichte des Fluids

$$\vec{F} = - \bar{\rho} \cdot \vec{g} \cdot V \quad \bar{\rho} = \text{Mittlere Dichte}$$

V = Volumen des Senkkörpers

berechnen läßt. Auf den Senkkörper wirkt also entgegen der Schwerkraftrichtung eine Auftriebskraft, die exakt gleich ist mit dem Gewicht des von ihm verdrängten Fluids. Wenn folglich das Volumen eines Senkkörpers bekannt ist und die auf ihn wirkende Auftriebskraft gemessen wird, so läßt sich die Dichte der Flüssigkeit oder des Gases, in dem er sich befindet, einfach berechnen. Die Auftriebskraft ist dabei die Differenz zwischen dem Gewicht des Senkkörpers im Vakuum und seinem scheinbaren Gewicht, wenn er in einem Meßfluid eintaucht. Diese Methode zur Bestimmung der Dichte wird als Auftriebsverfahren oder nach seinem Entdecker als *Gesetz von Archimedes* bezeichnet.

Die Auftriebskraft läßt sich auf zwei verschiedene Arten ermitteln. Der Senkkörper befindet sich entweder frei schwebend im Meßfluid und damit im Kräftegleichgewicht oder er ist an einer Wägeeinrichtung aufgehängt. Die letztere Anordnung wird als hydrostatische Waage bei der Flüssigkeitsmessung und als Gasdichtewaage [10, 17] bei der Vermessung von Gasen bezeichnet. Zur genauen Messung der Siededichte wurde die hydrostatische Waage bereits teilweise erfolgreich eingesetzt [24, 25, 26, 27].

Im Gegensatz dazu kann der Senkkörper auch berührungsfrei im Fluid - meist Flüssigkeit - zur Schwebe gebracht werden. Dies ist möglich, wenn entweder die Dichte des Senkkörpers und des Fluids genau gleich sind bzw. wenn nur ein Teil des Senkkörpers in der Meßflüssigkeit eintaucht (Spindeln) oder indem der Senkkörper über permanent- oder elektromagnetische Kräfte ins Gleichgewicht gebracht wird. Zwei typische Apparaturen hierzu werden von Millero et al. [28] und Voityuk et al. [29] beschrieben; neue Wege werden von Hales [30, 31], Haynes et al. [32] und Masui et al. [33] beschritten.

Zur genauen Messung von Siededichten ist eine der Methoden mit einem frei schwebenden Senkkörper durchaus geeignet. Zur Messung der Gasdichte hingegen sind sie entweder nicht einsetzbar oder die relative Meßunsicherheit steigt bei geringen Dichten sehr stark an. Im Gegensatz dazu eignet sich die hydrostatische Waage bzw. Gasdichtewaage sowohl zur genauen Dichtemessung von Flüssigkeiten als auch zur genauen Bestimmung von Gasdichten. Das Volumen eines Senkkörpers - als eine der zwei Meßgrößen - läßt sich auch in großen Druck- und Temperaturbereichen zuverlässig angeben; die angestrebte Genauigkeit von ca. kleiner 0,01 % kann ohne Schwierigkeiten erreicht werden. Die entscheidende Meßgröße ist dann die Auftriebskraft auf den benutzten Senkkörper. Aber auch die Kraftmessung ist eines der genauesten Meßverfahren. Mit den heute üblichen Analysen- oder Mikrowaagen sind Genauigkeiten bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ relativ vom Meßwert erreichbar. Daher scheint die hydrostatische Waage als Meßverfahren besonders geeignet zu sein. Eine Analyse der in der Literatur beschriebenen Anlagen bestätigt diese Schlußfolgerung.

Als Voraussetzung für die Auswahl müssen zusätzlich die übrigen Kriterien, wie die Eignung speziell zur Messung der Siede- und Taupunkte, die Anwendbarkeit in einem großen Druck-, Dichte- und Temperaturbereich und die Forderung nach einer einfachen, betriebssicheren Meßapparatur, bei der Entscheidung berücksichtigt werden. Denn neben der Genauigkeit der unabhängigen Meßgrößen ist die Vermeidung von Fehlereinflüssen während der Messungen durch einen geeigneten konstruktiven Aufbau von aus-

schlaggebender Bedeutung. Da alle gestellten Bedingungen technisch weitgehend realisierbar erschienen, wurde die hydrostatische Waage als Meßverfahren ausgewählt. Im Gegensatz zum zuvor diskutierten Pyknometerverfahren besitzt diese Methode den wesentlichen Vorteil, daß die Meßzelle für alle Meßpunkte nur ein einziges Mal gefüllt werden muß und außerdem die genaue Füllmenge belanglos ist. Sowohl der apparative Aufwand als auch der Zeitaufwand für die Durchführung der Messungen wird dadurch erheblich vermindert. Die hydrostatische Waage bildet daher zusammen mit dem Extrapolationsverfahren die Ausgangsbasis für die Entwicklung einer neuen Variante zur Dichtemessung, wie sie in der aufgebauten Apparatur verwendet wird (vgl. Kapitel 3).

e) Hydrostatischer Druck von Flüssigkeitssäulen

Eine Möglichkeit zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten besteht darin, den hydrostatischen Druck einer Flüssigkeitssäule zu messen und hieraus die Dichte zu berechnen. Die Meßunsicherheit denkbarer Apparaturen wird aber wahrscheinlich einige Promille kaum unterschreiten können. Für die geplante Meßanlage ist dieses Verfahren ungeeignet.

f) Indirekte Dichtemeßverfahren

Anstelle der direkten Messung der Dichte ist es auch möglich, andere Stoffeigenschaften oder Effekte zu messen, die in eindeutiger Relation zur Dichte stehen, und daraus die Dichte zu berechnen. Dies wird als indirekte Dichtemessung bezeichnet. Gebräuchliche Verfahren hierzu sind die Messung der Brechungsindizes n mit Refraktometern [14, 34, 35] oder Interferometern [14, 35, 37], die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten [38, 39], die Messung der Resonanzfrequenz beim Biegeschwinger von Stabinger [40] oder beim Oszillationsschwinger nach Agar[41].

Es ist natürlich nur sinnvoll, die Dichten indirekt zu messen, wenn dadurch das Meßverfahren vereinfacht wird und außerdem die Relation Meßwert - Dichte bekannt ist. Hier liegt jedoch die Schwierigkeit bei der Verwendung indirekter Meßverfahren. Für jedes spezielle Fluid muß im vorgesehenen Druck-, Temperatur-

und Dichtemeßbereich eine spezielle und hinreichend genaue Beziehung zwischen Meßwert und Dichte bekannt sein oder ermittelt werden. Dies ist im allgemeinen nicht möglich oder aber sehr aufwendig. Darüber hinaus ergeben sich bei den meisten Verfahren meßtechnische Probleme, wenn direkt auf der Siedelinie und in noch stärkerem Maße, wenn dicht an der Taulinie gemessen werden soll. Aus diesen Gründen wird keines der indirekten Dichtemeßverfahren als Meßprinzip ausgewählt.

Damit wurden die heute bekannten Dichtemeßverfahren vorgestellt. Zwei dieser Verfahren wurden ausgewählt und zu einem neuen Meßverfahren weiterentwickelt.

3. Konzeption der neuen Dichtemeßanlage

In diesem Kapitel wird der prinzipielle Aufbau der Meßeinrichtung und das neu konzipierte Dichtemeßverfahren beschrieben. Damit soll zunächst nur die grundsätzliche technische Realisierung und die Funktionsweise der Dichtemeßanlage vorgestellt werden, ohne bereits auf Detailprobleme einzugehen.

3.1 Prinzipieller Aufbau der Meßapparatur

Den prinzipiellen Aufbau der Dichtemeßapparatur zeigt Bild 3. In Bild 4 sind die technischen Daten der Anlage tabellarisch zusammengefaßt.

Die eigentliche Meßapparatur besteht aus der Meßzelle, einem Wärmeschutzschirm (Zwischenplatte mit Zwischenschirm), der Hauptplatte und dem Vakuumzylinder. Oberhalb der Apparatur befindet sich das Wägesystem.

Die Apparatur ist so konzipiert, daß die Meßzelle fast adiabatisch gehalten werden kann. Dazu wird die Zelle und die Zwischenplatte nur mit jeweils 3 dünnen Edelstahlrohren, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, gehalten. Vier weitere, zur Messung benötigte Rohre, bestehen ebenfalls aus Edelstahl. Um den Wärmeaustausch durch Strahlung herabzusetzen, sind die Meßzelle, der Schirm und der Vakuumzylinder vernickelt. Der Raum innerhalb des Vakuumzylinders läßt sich auf 10^{-4} mbar evakuieren, so daß die Wärmeleitfähigkeit der Luft stark abnimmt. Im stationären Betriebszustand wird die Temperatur des Wärmeschutzschirmes annähernd auf die Meßzellentemperatur eingeregelt. Aufgrund dieser Maßnahmen ist der zur Meßzelle fließende Wärmestrom äußerst gering. Um die Temperaturgradienten zu minimieren, bestehen die Meßzelle und der Wärmeschutzschirm aus Kupfer mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit.

Zur Kühlung des Schutzschirmes und der Meßzelle kann je nach Temperaturbereich flüssiger Stickstoff, flüssiges Helium oder - oberhalb der Raumtemperatur - Druckluft eingesetzt werden.

Das Kühlmittel wird über die Halterungsrohre zu- und abgeführt. Der Wärmeschutzschirm wird ständig gekühlt, die Meßzelle nur zum Anfahren des Betriebszustandes. Zur Temperaturregelung dienen aufgelötete Heizleiter.

3.2 Das verwendete Dichtemeßverfahren

Von den untersuchten Dichtemeßverfahren wurde die Auftriebsmethode und zur Bestimmung der Taudichten zusätzlich das Extrapolationsverfahren ausgewählt. Beide Verfahren wurden weiterentwickelt und in einer neuartigen Weise angewendet. Das konzipierte Meßprinzip wird im folgenden anhand der Prinzipskizze Bild 3 beschrieben.

Wie in der Zeichnung zu sehen ist, befindet sich in der Meßzelle eine *Auflagevorrichtung* für zwei Senkkörper. Der eine Senkkörper ist eine vergoldete Quarzglaskugel ($V_K \approx 24,4 \text{ cm}^3$, $G_K \approx 54 \text{ g}$, $\rho_K \approx 2,2 \text{ kg/dm}^3$) und der andere eine Lochscheibe aus Gold ($V_G \approx 2,8 \text{ cm}^3$, $G_G \approx 54 \text{ g}$, $\rho_G \approx 19,3 \text{ kg/dm}^3$). Mit Hilfe zweier Hebevorrichtungen ist es möglich, die Senkkörper wahlweise auf die Auflagevorrichtung aufzulegen oder von ihr abzuheben. Die beiden Heber werden mit zwei Fäden betätigt, die durch Rohre aus der Apparatur hinaus zu einer Bedienungseinheit laufen.

Die Auflagevorrichtung ist über einen dünnen Stab, der ebenfalls durch ein Rohr verläuft, mit einer Mikrowaage verbunden. Da in der Meßzelle jedoch Drücke von 80 bar und mehr herrschen, kann der Stab nicht direkt an der Waage aufgehangen werden. Deshalb muß sich entweder die gesamte Mikrowaage in einem Druckbehälter befinden oder aber die Kraft muß mit Hilfe einer geeigneten Einrichtung aus dem Drucksystem hinaus übertragen werden. Nach einem Vergleich der Schwierigkeiten, die in beiden Fällen entstehen, wurde die Kraftkopplung bevorzugt. Dazu wird eine speziell für diesen Anwendungsfall entwickelte magnetische Schwebekopplung verwendet, mit der die Kraft berührungslos von einem unteren Schwebemagneten auf einen oberen Haltemagneten übertragen werden kann. Der Haltemagnet setzt sich aus einem Weicheisenkern und einer Spule als Elektromagnet zusammen; er ist direkt mit der Mikrowaage verbunden. Der Schwebemagnet hin-

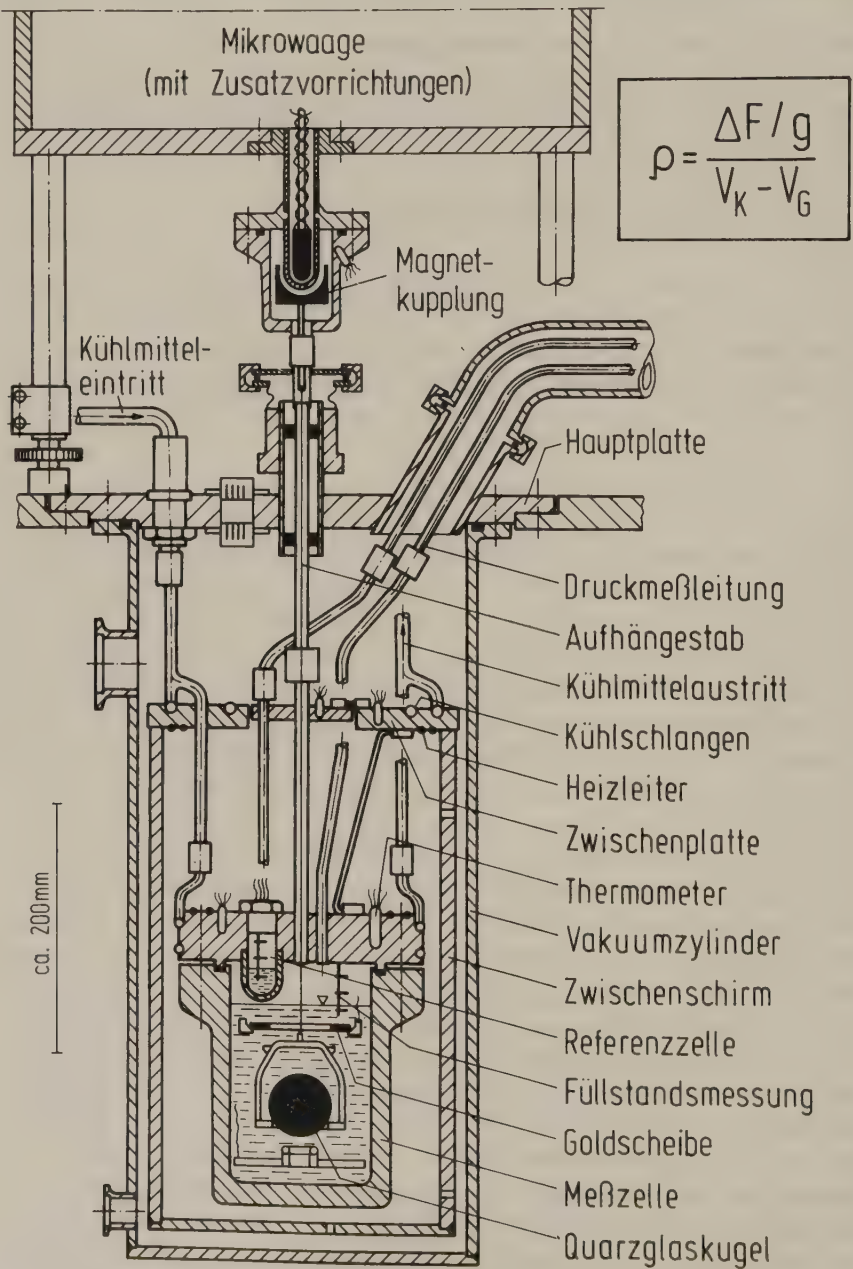


Bild 3: Prinzipieller Aufbau der Dichtemeßapparatur

APPARATUR ZUR MESSUNG DER SÄTTIGUNGSDICHTEN

TECHNISCHE DATEN

Meßgrößen: Siedetemperatur T_s
Dampfdruck p_s
Siededichte ρ' oder Taudichte ρ'' oder Gasdichte ρ_g
(ρ' u. ρ'' vom Tripelpunkt bis ins krit. Gebiet)

Meßbereich: p : 0,1 - 80 (150) bar
 T : 50 K - 80 (200) °C
 ρ : ca. 1 - 2000 kg/m³

Genauigkeit: p : $\leq \pm 7 \cdot 10^{-5}$ v. M. bzw. $\leq \pm 0,3$ mbar
 T : $\leq \pm 3$ mK
 ρ : $\leq \pm 2 \cdot 10^{-4}$ v. M. bzw. $\leq \pm 0,005$ kg/m³

Meßprinzip: Auftriebsmethode in einer
neuartigen Anwendung

Meßsubstanzen: Reine fluide Stoffe;
 N_2 , CH_4 , O_2 , CO_2 , Edelgase
Kohlenwasserstoffe, Kältemittel u. a.

Bild 4 : Spezifikationen der Dichtemeßanlage

gegen ist ein starker Permanentmagnet, an dem der Stab von der Auflagevorrichtung befestigt ist. Der Abstand von ca. 5 mm zwischen beiden Teilen wird von einer Indikaterspule gemessen und dann über den Elektromagneten geregelt. Der Haltemagnet und der Schwebemagnet werden in einem thermostatisierten Kuppelungsgehäuse durch ein unten halbkugelförmig geschlossenes Glasrohr getrennt. Die Magnetkupplung und das Wägesystem werden in Abschnitt 4.9 behandelt.

Zur Messung der Dichte eines Fluids, das sich in der Meßzelle befindet, liegt zu Beginn die Quarzglaskugel auf der Auflagevorrichtung auf; die Lochscheibe aus Gold ist, wie gezeichnet, abgehoben. Dann wird die Kugel abgehoben und die Goldscheibe aufgelegt. Damit ergibt sich für die Kraftänderung ΔF an der Waage folgende Beziehung:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = (G_G - \rho \cdot g \cdot V_G) - (G_K - \rho \cdot g \cdot V_K)$$

$$G_K = \text{Kugelgewicht } (\approx 54 \text{ g})$$

$$G_G = \text{Goldscheibengewicht } (\approx 54 \text{ g})$$

$$V_K = \text{Kugelvolumen } (\approx 24,4 \text{ cm}^3)$$

$$V_G = \text{Goldscheibenvolumen } (\approx 2,8 \text{ cm}^3)$$

$$\rho = \text{Dichte des Fluids in der Meßzelle}$$

$$g = \text{Erdbeschleunigung}$$

Die Goldscheibe wurde gezielt so gefertigt, daß sie fast genauso schwer ist, wie die Kugel. Vernachlässigt man hier vorerst einen kleinen Korrekturterm, so erhält man zur Bestimmung der Dichte die einfache Gleichung:

$$\boxed{\rho = \frac{\Delta F / g}{V_K - V_G}} \quad (3.1)$$

Das bedeutet, sämtliche übrigen Auftriebskräfte auf die Auflagevorrichtung, den Aufhängestab, die Magnetkupplung und auf die Mikrowaage werden bei diesem Verfahren kompensiert. Das gleiche gilt für die Oberflächenspannung, die bei der Siededichtenmessung von der Flüssigkeitsoberfläche auf den durchtretenden Aufhängestab wirkt.

Darüber hinaus kann die Taudichtenmessung zusätzlich noch durch die Adsorption des Gases an der Oberfläche der Senkkörper beeinflusst werden. Im allgemeinen adsorbieren bis nahe der Phasengrenze nicht mehr als etwa 10 Molekülschichten [42, 43]. Der Werkstoff der Oberfläche, vorausgesetzt er ist mikroskopisch glatt, hat dabei nur einen untergeordneten Einfluß. Durch die extreme Nähe der vorgesehenen Meßpunkte zur Taulinie muß jedoch insbesondere bei höheren Drücken damit gerechnet werden, daß hier mehr, möglicherweise bis zu 100 Lagen, adsorbieren [44], was dann die Messungen spürbar beeinflusst. Man kann die Adsorption im vorliegenden Fall auch als Vorkondensation ansehen. Auch dieser Adsorptionseinfluß ist aber mit dem gewählten Meßverfahren ausschaltbar. Dazu wurden die Abmessungen der Goldscheibe gerade so berechnet, daß die Goldscheibe und die Quarzglaskugel nicht nur gewichtsgleich, sondern auch nahezu oberflächengleich sind; außerdem wird die Quarzglaskugel vergoldet. Aufgrund der Flächen- und Werkstoffgleichheit beider Oberflächen adsorbiert dann an den Senkkörpern annähernd die gleiche Gasmenge. Der Adsorptionseinfluß wird somit bis auf einen vernachlässigbar geringen Restfehler kompensiert.

Zur Kennzeichnung dieser speziellen Anwendung des Archimedischen Prinzips, also mit zwei anstelle des bislang üblichen einen Senkkörpers und der damit erreichten Kompensation aller wesentlichen Fehlereinflüsse, wird dieses Verfahren als 'Zwei-Senkkörper-Verfahren' bezeichnet.

Ein weiterer Vorteil des konzipierten Verfahrens liegt darin, daß die gemessene Kraftdifferenz direkt proportional der Dichte des Meßfluids ist und daher auch geringe Gasdichten vergleichsweise genau meßbar sind. (Wird im Gegensatz dazu nur mit einem Senkkörper gearbeitet, muß vom absoluten Gewicht des Körpers im Vakuum das scheinbare Gewicht des im Meßfluid eingetauchten Körpers subtrahiert werden. Durch diese Subtraktion etwa zwei gleich großer Kräfte wird die Meßunsicherheit meist deutlich erhöht.) Sehr vorteilhaft wirkt sich auch die kurze Meßzeit aus, weil die zeitliche Drift des Nullpunktes der Mikrowaage - ein Effekt, der bei den meisten elektrischen Meßgeräten auftritt - dann keinen Meßfehler verursachen kann. Darüber hinaus läßt sich der Wechsel Kugel - Goldscheibe und die anschließende Kraftmessung mehrfach hintereinander wiederholen und damit das Meßergebnis zuverlässiger bestimmen.

Wie leicht einzusehen ist, sind mit der beschriebenen Anordnung sowohl die Dichten von Fluiden im homogenen Gasgebiet als auch die Dichten der siedenden Flüssigkeit direkt meßbar. Das gleiche gilt für alle homogenen fluiden Zustände oberhalb des kritischen Druckes. (Würde im Verbindungsrohr oberhalb der Meßzelle zusätzlich ein kleiner Behälter integriert, in dem das Meßfluid bei vorgegebener Temperatur siedet, wäre überdies auch die Vermessung der homogenen Flüssigkeit bei Drücken unterhalb des kritischen Druckes möglich.)

Zur Messung der Siededichte wird die Meßzelle etwa bis zur gekennzeichneten Marke in Bild 3 gefüllt. Damit eine festgelegte Füllstandshöhe nach unten und oben nicht überschritten wird, muß der Füllstand gemessen werden. (Weil ein geeignetes Meßinstrument im Handel nicht erhältlich war, wurde eine spezielle Füllstandsmeßeinrichtung entwickelt; sie wird im Abschnitt 4.4 beschrieben.) Im Gegensatz zur Siededichte kann die Taudichte nicht direkt auf der Phasengrenzkurve gemessen werden. Falls einer der Senkkörper auch nur geringfügig unterkühlt ist (wenige mK), kann durch Kondensation des Dampfes ein erheblicher Meßfehler verursacht werden. Anstelle der Taudichte wird daher eine Dichte im homogenen Gasgebiet auf der zur vorgegebenen Siedetemperatur zugehörigen Isothermen gemessen und

dann isotherm auf die Phasengrenzkurve extrapoliert. Um den Extrapolationsfehler vernachlässigbar klein zu halten, muß der Meßpunkt extrem dicht (wenige mbar) unterhalb des Dampfdruckes liegen und außerdem die Druckdifferenz genau bekannt sein. Die technische Realisierung dieser Bedingungen erfordert neben sehr geringen Temperaturgradienten innerhalb der Meßzelle (ca. 1 mK) die direkte Messung der Druckdifferenz. Daher wurde in die Meßzelle eine kleine Referenzzelle integriert, in der sich während der Taudichtenmessung siedende Flüssigkeit befindet. (Die Höhe des Flüssigkeitsspiegels wird ebenso wie in der Meßzelle kontrolliert.) Durch zwei Rohre läßt sich der Druck von der Meßzelle und der Referenzzelle auf einen genauen Differenzdruckgeber außerhalb der skizzierten Anordnung übertragen und messen. (Der Druckgeber wird in Abschnitt 4.7 beschrieben.) Obwohl ein einzelner Meßpunkt dicht unterhalb der Phasengrenzkurve ausreicht, um mit Hilfe der 1. Ableitung einer Zustandsgleichung die Taudichte genügend genau zu bestimmen, ist es häufig sinnvoll, jeweils ca. 4 Meßpunkte etwa 1 - 40 mbar unterhalb des Dampfdruckes zu messen, um damit, als Hilfe beim Aufstellen von Zustandsgleichungen, auch den Anschluß an das homogene Gasgebiet zu liefern.

Wie schon das *Zwei-Senkkörper-Verfahren*, so ist auch diese Art der Taudichtenermittlung eine neue Variante in der Dichtemeßtechnik. In Kapitel 6 ist zu sehen, daß es mit der beschriebenen Anordnung gelingt, auch die bisher nur schwierig zu messenden Taudichten zuverlässig zu bestimmen.

Fehlerabschätzung

Aus der Untersuchung der Meßfehler folgt, daß die Meßunsicherheit fast ausschließlich durch die Genauigkeit der Senkkörpervolumina und der Kraftmessung bestimmt wird und alle weiteren Einflüsse vernachlässigbar gering sind. Als Werkstoffe für die Senkkörper wurde gezielt Quarzglas und Gold gewählt. Quarzglas besitzt eine Dichte von ca. 2200 kg/m³ und überdeckt damit nahezu den gesamten Bereich der technisch wichtigen fluiden Stoffe (vgl. Bild 2). Außerdem ist der Temperatúrausdehnungskoeffizient so gering, daß sich das Kugelvolumen im gesamten Tempera-

turbereich um nicht mehr als $\pm 0,02$ % ändert. Zur Vermessung noch höherer Dichten kann im Bedarfsfall eine Metallkugel benutzt werden. Der zweite Senkkörper hingegen sollte bei gleichem Gewicht wie das der Kugel ein möglichst geringes Volumen und demnach eine hohe Dichte besitzen. Unter Berücksichtigung weiterer Nebenbedingungen eignet sich daher Gold am besten als Werkstoff für den zweiten Senkkörper. Die Unsicherheit des Zahlenwertes für die Volumendifferenz $[V_K(T,p) - V_G(T,p)]$ liegt unter $\pm 0,01$ % (vgl. Abschnitt 4.10). Damit hängt der Dichtemeßfehler überwiegend von der Genauigkeit der ermittelten Kraftdifferenz ΔF ab. Vor allem durch die hohe Qualität der Magnetkupplung erreicht das verwendete Wägesystem eine Meßunsicherheit von $\leq \pm 0,01$ %, wobei jedoch eine Streuung von etwa $100 \mu g$ (10 digit) nicht unterschritten werden kann (vgl. Abschnitt 4.9). Dies verursacht insbesondere bei Gasen mit abnehmender Dichte einen zunehmend größeren relativen Fehler. Daraus ergibt sich für die Dichte die Meßunsicherheit mit $\leq \pm 0,02$ % relativ bzw. $\leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$ als unterer Grenzwert. Die Einflüsse des Temperatur- und des Druckmeßfehlers sind hierin nicht enthalten.

Die untere Grenze des mit der beschriebenen Anordnung erfaßbaren Dichtemeßbereiches wurde ausschließlich aufgrund der Meßunsicherheit von $\leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$ mit 1 kg/m^3 angegeben. Durch geeignete Änderungen der Meßanordnung läßt sich die Apparatur aber auch speziell als Gasdichtewaage zur Vermessung geringer Gasdichten einsetzen; im einfachsten Fall kann beispielsweise eine sehr dünnwandige Hohlkugel aus Glas direkt an einer thermostatisierten symmetrischen Balkenmikrowaage (Auflösung: $0,1 \mu g$) befestigt werden. Damit ließen sich dann auch die geringen Gasdichten mit hoher Genauigkeit vermessen.

4. Technische Ausführung der Meßanlage

Nach einem Überblick über den prinzipiellen Aufbau der Meßeinrichtung im vorigen Abschnitt wird in diesem Kapitel die Meßanlage detailliert beschrieben. Auf das Meßprinzip wird hier nicht mehr eingegangen.

Die im folgenden vorgestellte Meßanlage ist derzeit für einen Temperaturbereich von 80 K bis 20°C ausgelegt. Durch einige einfache Umbauten läßt sich der Bereich auf 50 K bis 80°C und ggf. auch bis 200°C ausdehnen.

Der zulässige Druck beträgt 80 bar. Für höhere Drücke bis 150 bar muß die Meßzellenplatte aus Messing gefertigt werden.

4.1 Übersicht der Gesamtanlage

Bild 5 zeigt eine Fotografie der aufgebauten Meßanlage.

Die eigentliche Meßapparatur ist unter einer Gerüstplatte montiert, die auf einem Gestell gelagert ist; oberhalb der Apparatur steht das Wägesystem. Links daneben ist der Behälter zur Lagerung des flüssigen Stickstoffs zu sehen. Rechts neben dem Wägesystem sind die sogenannte Bedienungsplatte und die Armaturenplatte angeordnet, auf denen sich die zur Bedienung der Apparatur notwendigen Ventile befinden. Ganz rechts ist die Massenstromregelung für das verwendete Kältemittel untergebracht. Auf dem Gestell darunter stehen die eingesetzten Druckmeßgeräte sowie die Regelungselektronik der Magnetkupplung.

Die Rohrleitungen oberhalb der Apparatur führen zu den Vakuumpumpen im Nebenraum. Links im Bild sind die in 19"-Elektronikschränken untergebrachten Meß-, Steuer- und Regelungsgeräte zu sehen. Im Hintergrund, oberhalb der Gasflaschen, ist die Füllstation montiert.

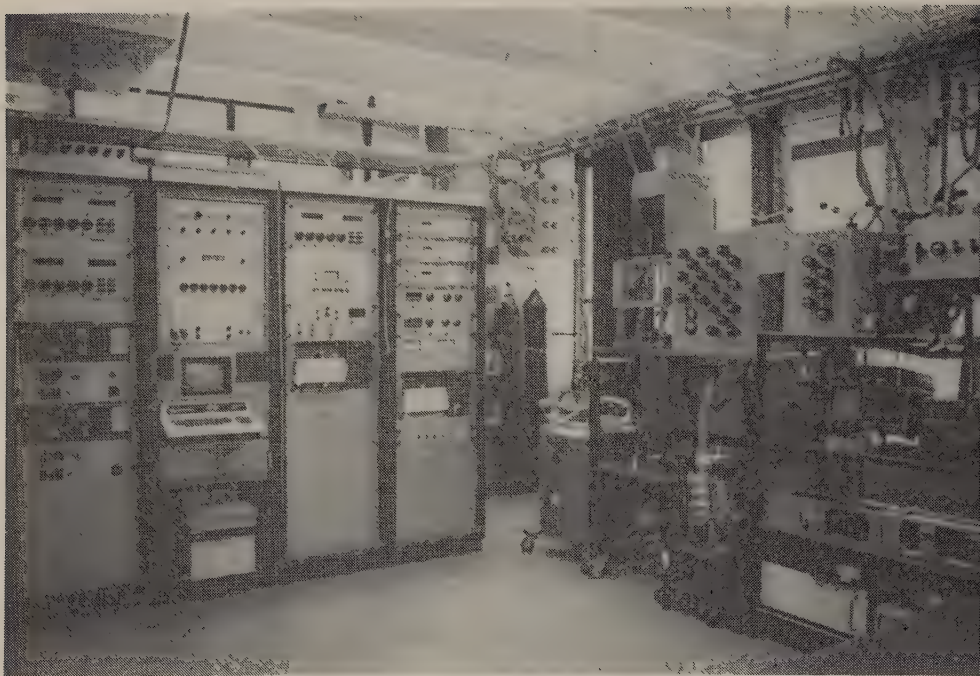


Bild 5: Ansicht der Gesamtanlage. (Die Rohrleitungen laufen zum Vakuumpumpstand im Nebenraum.)

4.2 Detaillierte Konstruktion der Meßapparatur

Bild 6 zeigt eine Zusammenstellungszeichnung der eigentlichen Meßapparatur. Die Apparatur besteht aus der Meßzelle, dem Wärmeschutzschirm (Zwischenplatte, Zwischenschirm, Vortemperierplatte) und der Hauptplatte mit dem Vakuumzylinder. Sie ist an einer Gerüstplatte aus 20 mm dickem Edelstahl befestigt. Oberhalb der Meßapparatur steht das Wägesystem. Der Aufbau des Wägesystems ist in Bild 20 (Abschnitt 4.9) schematisch skizziert.

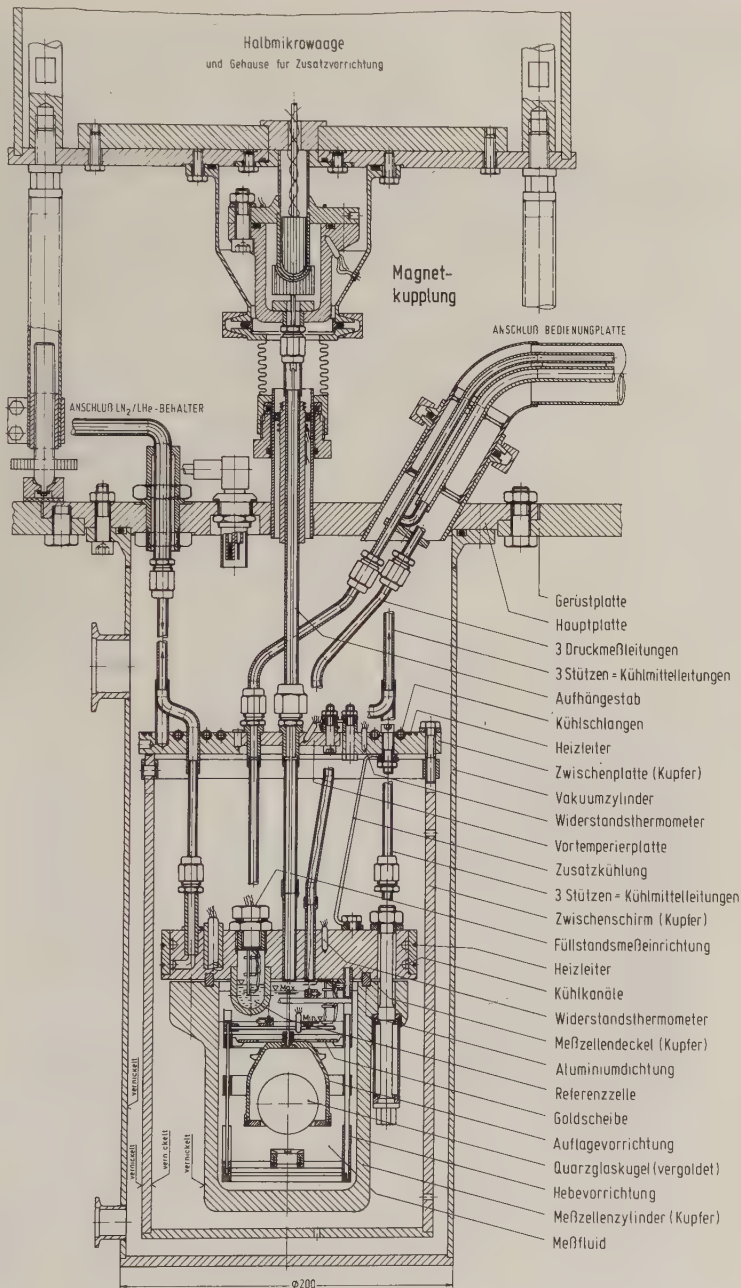


Bild 6: APPARATUR ZUR MESSUNG DER SÄTTIGUNGSDICHTEN

Die Fotografie Bild 7 zeigt die realisierte Ausführung des Meßaufbaues. Auf Bild 8 ist die Meßapparatur und auf Bild 9 das Meßzellengestell zu sehen.



Bild 7: Aufbau der Meßapparatur mit Wägesystem.

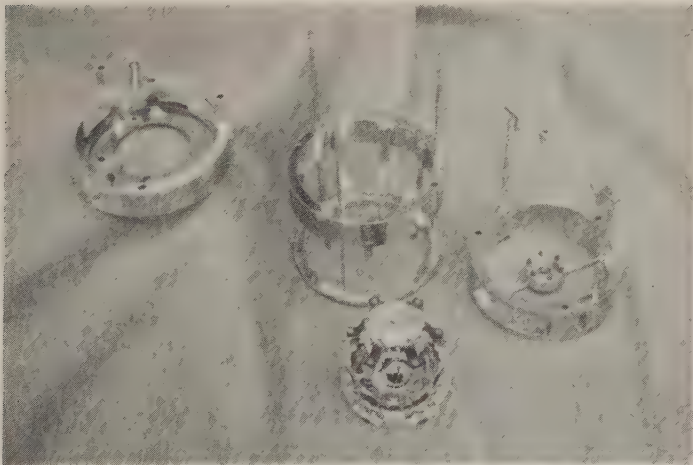


Bild 8:

Meßzellenplatte mit
Meßzellengestell,
Zwischenplatte,
Meßzellenzylinder
und Zwischenschirm.

Bild 9:

Meßzellengestell mit
den zwei Hebevorrich-
tungen sowie der Auf-
lagevorrichtung für
die Goldscheibe und
die Glaskugel



Die Konstruktionszeichnungen der wichtigsten Bauteile sind im Anhang als Bild A1 - A12 beigelegt. Im folgenden werden einige Besonderheiten der Konstruktion beschrieben, deren Zweck nicht unmittelbar aus den Zeichnungen verständlich ist.

Hinweis: Die weiteren Erläuterungen bis zum Abschnitt 4.3 dienen als Hintergrundinformation; sie sind zum Verständnis der Arbeit nicht unbedingt erforderlich und können ggf. überschlagen werden.

a) Meßzelle und Wärmeschutzschirm

Die Werkstattzeichnungen der Meßzelle und des Wärmeschutzschirmes (Zwischenplatte, Zwischenschirm, Vortemperierplatte) - vgl. Bild 6 - sind im Anhang in den Bildern A1, A2, A3 und A5, A6 zu sehen. Die Teile bestehen aus Kupfer mit einer Wärmeleitfähigkeit von $350 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ und sind vernickelt.

Zur Halterung der Meßzelle und der Zwischenplatte dienen je 3 dünne Rohre aus Edelstahl ($\emptyset 6 \times 1 \text{ mm}$, Werkstoff: 1.4541), die gleichzeitig zum Transport des Kühlmittels dienen. Das Kühlmittel wird durch eine Leitung zugeführt, auf der Zwischenplatte, in einem speziell konstruierten Verteiler in zwei Ströme, zur Kühlung der Zwischenplatte und der Meßzellenplatte, geteilt und getrennt wieder abgeführt.

Zum Füllen, Evakuieren und zur Druckmessung laufen zwei Rohre von der Meßzelle und ein Rohr von der Referenzzelle zur Bedienungsplatte. Ein weiteres Rohr, durch das der Aufhängestab zur Magnetkupplung verläuft, verbindet die Meßzelle mit dem Kupplungsgehäuse. Aus Gründen der Temperaturregelung (Begründung in Abschnitt 4.4) sind die Rohre nicht an der Zwischenplatte, sondern an einer kleinen Vortemperierplatte in der Mitte der Zwischenplatte fixiert. Die Platte wird mit Abstandsbolzen zentrisch gelagert und durch Stifte gegen Verdrehen gesichert.

In die Unterseite der Meßzellenplatte ist zum Anpressen der Dichtung ein Edelstahlring eingelötet, da die Festigkeit des weichgeglühten Kupfers dafür zu gering ist. Die Temperatur-

dehnung des Werkstoffes 1.4541 und des Kupfers ist fast identisch. Als Dichtung wird ein Ring aus Reinaluminium mit massivem kreisförmigen Querschnitt $\varnothing 99 \times \varnothing 95 \times 2$ mm verwendet; die im Hauptschluß liegt; das heißt, die gesamte Schraubenkraft lastet auf der Dichtung. Im Gegensatz dazu bedeutet Nebenschluß, daß ein O-Ring in einer Nut liegt und die Flansche aufeinandergepreßt werden. Mit Hilfe einer Testvorrichtung wurden bei Temperaturen von 80 K - 100°C und Drücken bis 100 bar verschiedene Dichtungen untersucht; alternativ zur Aluminiumdichtung sind Dichtungen aus Kupfer, Indium und Blei im Hauptschluß sowie teflonisierte und indiumbeschichtete Metallhohlringe im Nebenschluß getestet worden. Zur Prüfung der Dichtwirkung wurde die Testapparatur mit einem Helium-Innendruck von 100 bar beaufschlagt und gleichzeitig ein die Apparatur umgebender Behälter evakuiert. Der dabei durch die Undichtigkeiten fließende Helium-Massenstrom wurde von einem Helium-Lecksuchgerät mit einem Meßbereich von $1 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar·l/s gemessen. Die detaillierten Ergebnisse sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Die Vorteile der gewählten Aluminiumdichtung sind eine hinreichend gute Dichtwirkung im gewünschten Druck- und Temperaturbereich bei gleichzeitig einfacher Montage der Dichtung und vergleichsweise geringer Stückkosten. Durch die verwendeten langen Dehnschrauben und Dehnhülsen aus einem hochfesten und kaltzähen Spezialstahl (Werkstoffnr.: 1.6909 wk) besitzt die Dichtung eine hohe Elastizität.

Um während der Montagearbeiten die Beschädigung der dünnen Halterungsrohre zu vermeiden, wird die Apparatur an einem Montagehilfsgestell fixiert.

b) Meßzellengestell, Bedienungsleitung und Hebevorrichtung

Zum Auflegen und Abheben der beiden Senkkörper auf die bzw. von der Auflagevorrichtung in der Meßzelle dient das in Bild 9 gezeigte Meßzellengestell. Die Werkstattzeichnung ist in Bild A4 zu sehen.

Die Auflagevorrichtung besteht aus einem Aluminiumkäfig mit kleinen Auflagestücken aus einem geringfügig leitenden PTFE (mit 2 % Ruß). Zur Gewichtsverminderung und zum besseren

Stofftransport ist der Käfig rundum mit Bohrungen versehen. Er ist mit einem Stab ($\varnothing$ 1 x 450 mm; Werkstoff: 1.4310) am Schwebemagneten befestigt. Ein ursprünglich vorgesehener Käfig aus reinem Teflon war wegen elektrostatischer Aufladungen und dadurch hervorgerufener Kraftmeßfehler nicht einsetzbar. Zum Auflegen und Abheben der Senkkörper dienen zwei Ringe aus Edelstahl, ebenfalls mit antistatischen PTFE-Auflagern; die Ringe werden an 3 Stäben geführt. Zur Betätigung der Ringe laufen zwei teflonisierte Drähte durch die beiden Füll- und Druckmeßrohre der Meßzelle zu einer Hebevorrichtung auf der Bedienungsplatte. Die Drähte sind an einem Querbügel des jeweiligen Ringes befestigt. Die Ringe wurden so ausgefräst, daß die Zugfäden möglichst im Schwerpunkt angreifen.

Die beiden Rohre mit dem Aufhängefaden laufen zusammen mit dem Rohr von der Referenzzelle durch ein Mantelrohr zur Bedienungsplatte. Die Werkstattzeichnung dieser Bedienungsleitung zeigt Bild A9. Zur Thermostatisierung (Begründung im Abschnitt 4.4) verläuft im Mantelrohr noch eine Kupferleitung, durch die Wasser oder Öl gepumpt werden kann. Das Rohr wird über einen Ringspalt vom Vakuumzylinder her evakuiert.

Am Ende der Bedienungsleitung sind die beiden Rohre von der Meßzelle mit der Hebevorrichtung verbunden. Die Werkstattzeichnung ist in Bild A10 zu sehen. Innerhalb eines Gehäuses sind auf einer Achse eine kleine Seilrolle und ein Ringmagnet aufgeklebt. Außen befindet sich ein weiterer Ringmagnet, der zusammen mit dem inneren Magneten eine Zentraldrehkupplung bildet. Wird der äußere Magnet gedreht, so dreht sich der innere fast schlupffrei mit. Der Drehwinkel ist auf 270° begrenzt. Durch diese Lösung ließ sich eine Stopfbuchse und eine zur Faden-sicherung notwendige Rutschkupplung vermeiden.

c) Vakuumzylinder, Hauptplatte, Meßleitungen

Die Konstruktion des Vakuumzylinders ist aus Bild 6 ersichtlich. Er wird mit einem O-Ring aus Perbunan gedichtet. Die Stützen dienen zum Anschluß einer Turbomolekularpumpe und zur Montage der Vakuummeßröhren.

Die Werkstattzeichnung der Hauptplatte liegt als Bild A7 bei. Drei Bohrungen in der Hauptplatte dienen zur Aufnahme der Stützen, an denen die Meßapparatur gehalten wird. Gleichzeitig fließt durch diese Stützen das Kältemittel. Bild A8 zeigt zwei dieser Stützen (Kältemittelaustritt); die dritte Stütze ist in Bild 6 zu sehen.

Die übrigen 11 Bohrungen dienen zur Montage vakuumdichter, vierpoliger Apparatedosen (Fa. Lemos, 8011 Putzbrunn) zur Durchführung der Meßleitungen und der Heizleiteranschlüsse. Die Meßleitungen bestehen aus vier teflonisolierten Litzen von je 0,06 mm² Querschnitt mit einer gemeinsamen Abschirmung. Um Meßfehler, aufgrund von Wärmeströmen durch diese Leitungen zum Meßfühler hin, zu vermeiden, werden die Kabel mehrfach an der Apparatur kontaktiert.

d) Kupplungsgehäuse und Verbindungsrohr

Die Magnetkupplung ist in einem Kupplungsgehäuse untergebracht, vgl. Bild 6. Die Werkstattzeichnung liegt als Bild A12 bei. Im Kupplungsgehäuse werden der Schwebemagnet und der Haltemagnet durch ein unten halbkugelförmig geschlossenes Glasrohr ($\emptyset$ 22 x 1,2 mm aus Duran 50) getrennt. Damit wird das unter Druck stehende Meßgas von der Atmosphäre abgeschlossen. Der zulässige Druck auf das Rohr beträgt 120 bar. Das Gehäuse ist über ein dünnes Edelstahlrohr mit einem Flansch verbunden und am Gehäuse des Wägesystems befestigt. Durch diesen Aufbau wird der Wärmestrom zum Gehäuse gering, und somit werden Temperatur- und Druckschwankungen im Meßfluid vermieden.

Das Kupplungsgehäuse ist über ein Rohr ($\emptyset$ 8 x 1 mm aus 1.4541), durch das der Aufhängestab verläuft, mit der Meßzelle verbunden. Bild A10 zeigt die Werkstattzeichnung des Rohres.

Das Verbindungsrohr wird mit einem geraden Stab ($\emptyset$ 5,8 mm), der in das Rohr gesteckt wird, axial ausgerichtet und mit einem Ring und 4 Schrauben am oberen Ende des Zentralrohres der Hauptplatte fixiert. Zur anschließenden senkrechten Justierung des Rohres wird am oberen Ende ein Faden mittig in einer Hülse be-

festigt, in das untere Ende ein Glasrohr $\varnothing 6 \times 2$ mm spielfrei eingeschoben, der Faden durchgezogen und mit einem Gewicht beschwert. Die Lage der Gerüstplatte, an der die Apparatur befestigt ist, muß jetzt so eingestellt werden, daß der Faden exakt mittig durch das Glasrohr verläuft. Dies läßt sich mit bloßem Auge hinreichend genau feststellen. Um diese Lage jederzeit prüfen zu können und ggf. zu reproduzieren, sind auf der Gerüstplatte in Längs- und in Querrichtung empfindliche Wasserwaagen montiert (mit 7 Teilstrichen von je 2 mm Abstand und einer Empfindlichkeit von 0,3 mm/m pro Teilstrich), die jetzt eingestellt werden.

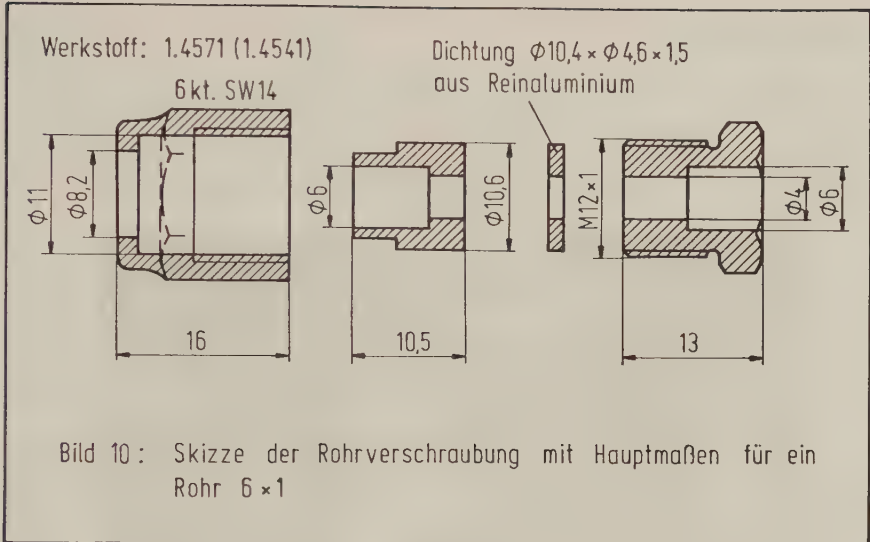
e) Die verwendeten Rohrverschraubungen

Ein wesentliches Bauelement der Anlage sind die Rohrverschraubungen. Alleine innerhalb des Vakuumzylinders sind 13 Verschraubungen eingesetzt; beispielsweise zur Halterung der Apparatur, wobei die Leitungen gleichzeitig zum Kühlmitteltransport dienen. Außerhalb der Apparatur wird sie an über 100 Verbindungsstellen, vor allem auf der Bedienungs- und Armaturenplatte, verwendet.

Folgende Anforderungen werden an die Rohrverschraubungen gestellt:

- Einsetzbar im Temperaturbereich von 50 K bis 200°C.
- Zulässiger Druck 200 bar.
- Leckrate $\leq 10^{-9}$ mbar·l/s bei 100 bar Helium-Innendruck.
- Kleine Bauform.
- Unbegrenzte Wiederverwendbarkeit.
- Axial nicht verschiebbar, dafür jedoch seitlich verschiebbar, einfach montierbar.
- Verwendbar für Stahl- und Kupferrohre.

Die im Handel erhältlichen Verschraubungen erwiesen sich in Testversuchen nur als bedingt geeignet. Daher wurde eine spezielle Verschraubung konstruiert. Bild 10 zeigt die Skizze dieser Verschraubung.



Als Grundkörper dienen Bauteile der Serto-Verschraubung (Fa. Jakob, Kassel). Als Dichtung wird eine Scheibe aus Reinaluminium oder bei Bedarf auch aus Kupfer und PCTFE benutzt. Bisher haben sich die Verschraubungen beim Aufbau zweier Anlagen und mehreren Testversuchen bewährt. Es erfordert jedoch Erfahrung - z.B. über die Abmessungen der Dichtungen, die Vorbehandlung der Dichtungen, den Anzugswinkel und das Anzugsmoment usw. -, damit die Verschraubung problemlos eingesetzt und insbesondere die geforderte Leckrate eingehalten werden kann.

4.3 Schaltschema

Zum Füllen und Evakuieren der Apparatur sowie zur Druckmessung laufen drei Rohre von der Meßzelle bzw. Referenzzelle zur Bedienungsplatte. Bild 11 zeigt eine Fotografie der Bedienungsplatte und der danebenstehenden kleineren Armaturenplatte.

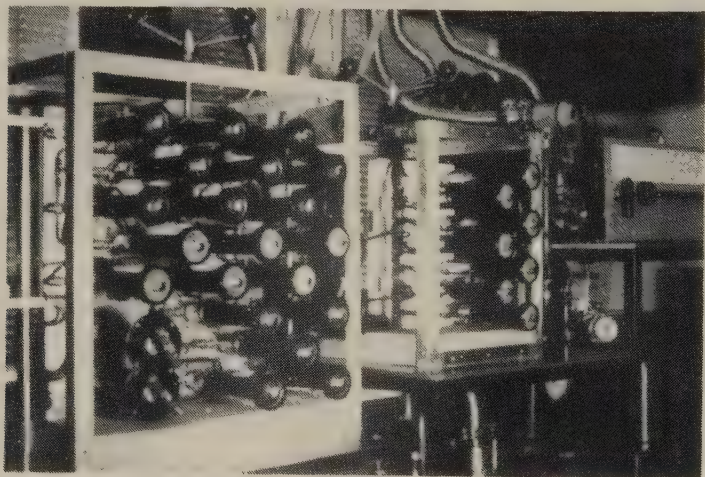


Bild 11: Die Armaturen auf der Vorderseite der Bedienungs- und Armaturenplatte - rechts daneben die Regelung für das Kühlmittel.

Auf diesen beiden Platten sind die zum Betrieb der Anlage notwendigen Armaturen zusammengefaßt. Die Verbindung der Bauelemente untereinander zeigt das Schaltschema Bild 12. Alle Teile, in denen sich das Meßfluid befindet, sind auf der Bedienungsplatte montiert. Durch zwei eingelötete, außen umlaufende Kupferrohre kann die Platte bei Messungen oberhalb der Raumtemperatur zur Vermeidung von Kondensation mit Wasser oder Öl thermostatisiert werden (vgl. Abschnitt 4.4). In den Bauelementen auf der Armaturenplatte befindet sich nur dann Meßfluid, wenn es bei Raumtemperatur nicht kondensieren kann, andernfalls dient Stickstoff zur Druckübertragung. Beide Platten sind bis zu 170 mm dick mit Schaumstoff isoliert.

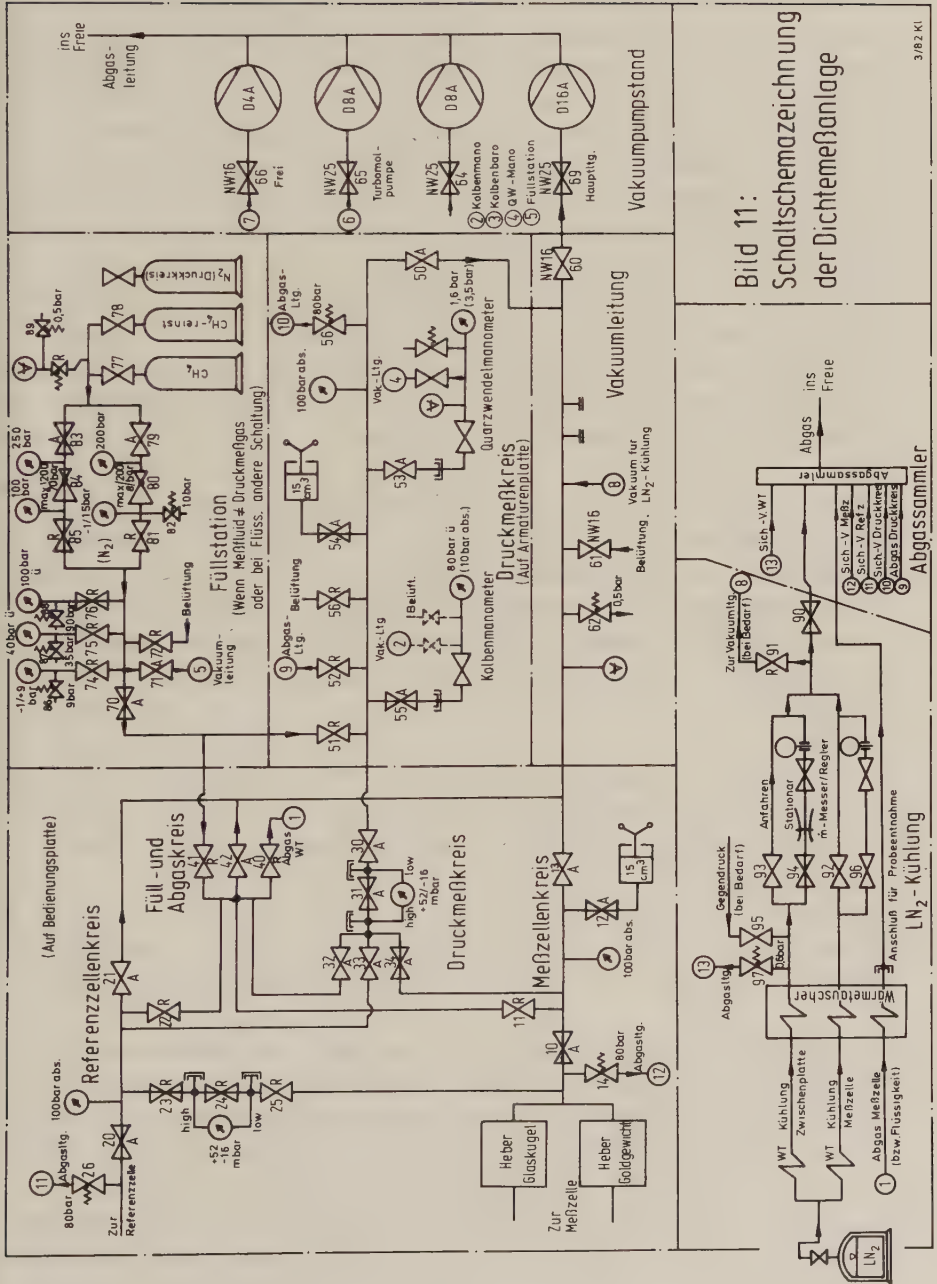


Bild 11:
Schaltschemazeichnung
der Dichtemeßanlage

Wie das Schaltschema zeigt, befinden sich auf der Vorder- und Rückseite der Bedienungsplatte insgesamt 18 Absperrventile, 2 Sicherheitsventile, 2 Absolutdruckgeber, 2 Differenzdruckgeber, eine Volumenverdrängerpumpe und 2 Hebevorrichtungen für die Senkkörper in der Meßzelle. Die Elemente sind vier unterschiedlichen Meßkreisen zugeordnet; dies sind der Meßzellenkreis, der Referenzzellenkreis, der Druckmeßkreis sowie der Füll- und Abgaskreis. Mit den beiden Druckgebern wird der Druck in der Meßzelle und in der Referenzzelle überwacht. Die Differenzdruckgeber dienen zur Messung der Druckdifferenz zwischen der Meßzelle und der Referenzzelle bei der Taudichtenmessung bzw. zur Abtrennung des Druckmeßkreises vom Meßzellenkreis. Die Volumenverdrängerpumpe wird während der Taudichtenmessung zur empfindlichen Druckeinstellung eingesetzt.

Die einzelnen Elemente sind so miteinander verschaltet, daß die Bedienung sehr variabel ist. So kann zum Beispiel jederzeit der Nullpunkt der Differenzdruckgeber kontrolliert werden. Der Differenzdruckgeber zum Druckmeßkreis kann wahlweise auf die Meßzelle oder auf die Referenzzelle geschaltet werden. Jeder Kreis läßt sich unabhängig voneinander füllen und evakuieren.

Die Verschaltung der Bauelemente auf der Armaturenplatte ist ohne weitere Erläuterung verständlich. Auf der Armaturenplatte befinden sich insgesamt 7 Ventile, ein Sicherheitsventil; ein Druckgeber sowie eine Volumenverdrängerpumpe zur Feineinstellung des Druckes.

Die Verbindung der Meßkreise mit der Vakuumleitung und der Füllstation (sowie deren Aufbau) ist ebenfalls eindeutig.

Die verwendeten Faltenbalgventile wurden von der Firma Druva, 6901 Eppelsheim, hergestellt. Der zulässige Druck beträgt 200 bar, die maximale Temperatur 200°C. Bei einem Druck von 100 bar liegt die geprüfte Heliumleckrate unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar·l/s.

4.4 Temperaturregelung

Damit die Messungen nicht beeinflusst werden, sollten die örtlichen Temperaturgradienten und die zeitlichen Temperaturschwankungen innerhalb der Meßzelle $\leq \pm 1 \text{ mK}$ sein. Die Apparatur wurde daher so konzipiert, daß die Zelle während der Messungen nahezu adiabat ist und die verbleibenden Wärmeströme folglich nur geringe Temperaturunterschiede verursachen.

Dazu wird die Meßzelle von einem Wärmeschutzschirm umgeben - vgl. Bild 6 -, der im Betriebszustand annähernd Meßzellentemperatur besitzt. Zur Minimierung der Temperaturgradienten bestehen die Zelle und der Wärmeschutzschirm aus Kupfer (Wärmeleitfähigkeit $\lambda \approx 350 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$). Die Zelle und der Schirm sind nur an drei dünnen Edelstahlrohren ($\varnothing 6 \times 1 \text{ mm}$; $\lambda \approx 20 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) befestigt. Durch die Evakuierung des Raumes innerhalb des Vakuumzylinders und des Schutzschirmes mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Druck unter 10^{-4} mbar nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Luft stark ab [45]. Um den Wärmeaustausch durch Strahlung zu reduzieren [46] sind die Meßzelle, der Schutzschirm und der Vakuumzylinder vernickelt (Emissionszahl $\epsilon \approx 0,06$). Die Wärmeübertragung zum Schutzschirm und zur Meßzelle ist infolgedessen sehr gering.

Die Halterungsrohre dienen gleichzeitig zum Transport des Kühlmittels. Je nach Temperaturbereich wird dazu flüssiger Stickstoff, flüssiges Helium oder - oberhalb der Raumtemperatur - Druckluft verwendet. Im folgenden soll zunächst nur die Regelung im Bereich von 80 K bis zur Raumtemperatur unter Verwendung flüssigen Stickstoffs erläutert werden.

Zum Anfahren einer Temperatur fließt durch die Rohre der Zwischenplatte und durch die Kühlkanäle der Meßzellenplatte ein ungedrosselter Massenstrom flüssigen Stickstoffs. Der Stickstoff wird in einer gemeinsamen Leitung zugeführt, auf der Zwischenplatte in zwei Ströme - für die Zwischenplatte und die Meßzellenplatte - geteilt und dann getrennt über zwei Rohre abgeführt. Der austretende Stickstoff wird in einem Wärmetauscher auf Raumtemperatur erwärmt und in die Atmosphäre abge-

blasen. Wenn die Solltemperatur annähernd erreicht ist, kann von Hand auf eine kleinere Durchflußmenge umgeschaltet werden. Der Stickstoff strömt dann durch einen Massenstromregler mit anschließender Schwebekörperdurchflußmessung. Im Schaltschema Bild 12 ist die Regelung eingezeichnet.

a) Temperaturregelung des Schutzschirmes

Die Zwischenplatte wird ständig gekühlt; der Kontakt zum Zwischenschirm wird durch Anpressen der gefetteten Flächen erreicht. Aufgrund der guten Wärmeisolation fließt beispielsweise bei 100 K nur ein Wärmestrom von rund 10 W zum Wärmeschutzschirm. Als Kühlleistung werden dann ca. 15 W eingestellt. Die verbleibenden 5 W dienen zu Regelungszwecken.

Die Temperatur der Zwischenplatte wird mit einem kleinen Pt-100 Ω -Fühler (Fa. Minco, Minneapolis; Typ: S 1059, Abmessungen $\varnothing$ 14 x 3 mm, Stabilität: 2,5 mK/a) und einem digitalen Temperaturmeßgerät (Fa. Burster, 7562 Gernsbach; Typ: S 1223 modifiziert) gemessen. Die Solltemperatur läßt sich über eine Widerstandsdekade vorgeben; der zugehörige Fühlerwiderstand ist tabelliert. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt ca. $\pm$ 0,1 K und die Auflösung rund 1 mK. Am Ausgang des Meßgerätes stehen zwei Spannungen von $\pm$ 30 mV/K und $\pm$ 1 V/K zur Verfügung, die die Abweichung vom Sollwert angeben. Beide Signale werden auf den Eingang eines Reglers (Fa. Eurotherm, 6250 Limburg) geschaltet. Der Ausgang des Reglers liefert alternativ zwei im Phasenanschnitt geregelte Wechselspannungen von rund 0 - 36 V oder 0 - 15 V, die auf einen in der Zwischenplatte eingelöteten Heizleiter (Fa. Philips, Kassel; R = 6,3 Ω) aufgegeben werden. Der Regler besteht aus 2 Einzelreglern, einem automatischen Umschalter und einem Thyristorsteller. Mit dem Eingangssignal von $\pm$ 30 mV/K regelt der Anfahrregler im P-Verhalten die Heizleistung der Zwischenplatte von 0 - 180 W; bei einer Differenz von 2 K zum Sollwert wird auf Feinregelung umgeschaltet. Der zweite Regler mit PID-Verhalten übernimmt dann die Regelung der Heizleistung von 0 - 30 W für die stationären Betriebszustände. Die zeitlichen Temperaturschwankungen der Zwischenplatte sind dabei kleiner als $\pm$ 20 mK, im Schirm sind sie weit geringer.

Das Anfahren einer neuen Temperatur erfolgt nach dem Einstellen des neuen Wertes automatisch. Bei größeren Schrittweiten zu tieferen Temperaturen hin muß ggf. der Kältemittelstrom kurzzeitig erhöht werden.

b) Temperaturregelung der Meßzelle

Die Meßzelle wird mit flüssigem Stickstoff zuerst ungedrosselt und dann mit einem kontrollierten Massenstrom (Schwebekörperdurchflußmessung) gekühlt. Wenn der Sollwert nahezu erreicht ist, kann die Kühlung abgeschaltet werden. Die Meßzelle ist jetzt fast adiabatisch. Zur Vereinfachung der Temperaturregelung wird der Wärmeschutzschirm 1 Kelvin kälter thermostatisiert als die Meßzelle und zusätzlich die Meßzellenplatte über 3 Kupferdrähte ($\varnothing$ 2 mm) mit der Zwischenplatte verbunden. Damit läßt sich ein kleiner Wärmestrom (wenige 10 mW) von der Meßzelle abführen, wobei der Wärmestrom größtenteils nur die Meßzellenplatte durchfließt. Um einen guten Wärmekontakt zwischen Platte und Zelle zu erreichen, werden neun mit Wärmeleitfett (Apiezon N) bestrichene Bleche zwischen die Flansche geschoben.

Zur Regelung wird die Temperatur ebenso wie bei der Zwischenplatte mit einem Pt-100- Ω -Widerstandsthermometer und einem digitalen Temperaturmeßgerät bestimmt und das Ausgangssignal von ± 30 mV/K (Abweichung vom Sollwert) auf den Anfahrregler geschaltet. Damit wird im P-Verfahren die Heizleistung auf der Meßzellenplatte von 0 - 200 W über den aufgelöteten Heizleiter ($R = 5,9 \Omega$) geregelt. Bei einer Temperatur von ca. 1 K unterhalb des Sollwertes wird auf die Feinregelung umgeschaltet. Zur Feinregelung wird die mit einem Pt-25 Ω -Widerstandsthermometer gemessene Temperatur (vgl. Abschnitt 4.5) mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen, die Differenz über ein Interface in eine Analogspannung von ± 10 V/K umgewandelt und diese auf den Regler geschaltet. Die Ausgangsspannung des Thyristorstellers beträgt bei der Feinregelung 0 - 15 V, wodurch sich eine Heizleistung von 0 - 30 W ergibt. Mit Hilfe von 3 Vorwiderständen läßt sich der Bereich zur empfindlicheren Temperaturregelung zusätzlich auf 0 - 12 W, 0 - 5 W und 0 - 2 W reduzieren. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt ± 3 mK bei

einer Auflösung von 0,1 mK. Die zeitlichen Temperaturschwankungen der Meßzellenplatte liegen während einer stabilen Regelung im Mittel bei $\pm 0,5$ mK. Wegen der Trägheit des Systems stellt sich im Meßzellenzylinder und im Fluid ein stabiler Mittelwert ein. Zur Kontrolle des thermischen Gleichgewichtes bzw. der Temperaturkonstanz befindet sich im Gasraum der Meßzelle ein weiteres Pt-100 Ω -Widerstandsthermometer (vgl. Bild 14).

Eine neu eingestellte höhere Solltemperatur wird automatisch angefahren; liegt der neue Wert niedriger, muß die Meßzelle zunächst mit einem gedrosselten Stickstoffstrom gekühlt werden.

Zur Abkühlung der Meßzelle und des Wärmeschutzschirmes von Raumtemperatur auf ca. 90 K werden rund 2 Stunden benötigt. In weniger als einer Stunde lassen sich dann der Wärmeschutzschirm und die Meßzelle auf den vorgegebenen Sollwert anfahren. Je nachdem, ob sich in der Meßzelle siedende Flüssigkeit oder aber Gas unter einem geringen Druck befindet, dauert es eine bis mehrere Stunden, bevor das Meßfluid und alle Bauteile der Meßzelle miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen.

c) Temperaturregelung der Vortemperierplatte

Von der Meßzelle laufen drei Rohre zur Bedienungsplatte und ein Verbindungsrohr zum Kupplungsgehäuse. Da sich in den Rohren gasförmiges Meßfluid befindet, darf die Temperatur an keiner Stelle niedriger als die Meßzellentemperatur sein. Andernfalls würde dort das Gas kondensieren.

Die vier Rohre dürfen daher nicht an der kälteren Zwischenplatte kontaktiert werden. Andererseits sollten sie aber auch nicht ohne Kontaktierung direkt zur Meßzelle laufen, weil dann der Wärmestrom in die Zelle hinein zu groß würde. Aus diesem Grund mußte in die Mitte der Zwischenplatte eine Vortemperierplatte eingebaut werden, an der die vier Rohre befestigt sind. Die Temperatur dieser Platte wird um 2 - 3 K höher als die Meßzellentemperatur eingestellt. Sie wird über drei Kupferbleche von der Zwischenplatte gekühlt und mit drei kleinen selbstgefertig-

ten Heizelementen durch Aufgabe einer Konstantspannung erwärmt. Zur Temperaturmessung dient, wie bei der Zwischenplatte, ein Pt-100 Ω -Thermometer und ein digitales Temperaturmeßgerät. Die Regelung der eingestellten Heizleistung ist nicht erforderlich, da die Temperaturschwankungen mit $\leq 0,01$ K sehr gering sind.

d) Erweiterung des Temperaturmeßbereiches

Solange ein Meßfluid bei Raumtemperatur nicht kondensieren kann, genügt es, alle Teile außerhalb des Vakuumzylinders, in denen sich das Meßfluid befindet (Bedienungsplatte, Bedienungsleitung, Kupplungsgehäuse, Verbindungsrohr), wirksam zu isolieren. Durch Raumtemperaturschwankungen verursachte Temperatur- und Druckschwankungen im Meßfluid lassen sich so vermeiden. Die Teile sind daher bis zu 170 mm dick mit Schaumstoff isoliert.

Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur müssen diese Anlagenteile bei einer rund 10 K höheren Temperatur als die der Meßzelle thermostatisiert werden. Der absolute Wert ist dabei belanglos, wichtig ist nur die zeitliche Temperaturkonstanz.

In der Bedienungsplatte und in der Bedienungsleitung sind deshalb Kupferrohre eingelötet, durch die mit einem handelsüblichen Thermostaten Wasser (bis 80°C) oder Öl (bis 200°C) gepumpt werden kann.

Das Kupplungsgehäuse und das Verbindungsrohr läßt sich mit aufgelöteten Heizleitern thermostatisieren und regeln (vgl. Bild 6). Für die ersten Messungen unterhalb der Raumtemperatur wurde auf den Einbau noch verzichtet.

Zur Erweiterung des Temperaturbereiches bis ca. 50 K kann nach der Vorkühlung der Apparatur mit flüssigem Stickstoff anstelle des Stickstoffbehälters ein Heliumtank angeschlossen werden.

4.5 Temperaturmessung

Die Sättigungsdichten der Fluide werden zusammen mit dem Dampfdruck in Abhängigkeit von der Siedetemperatur gemessen. Die Siedetemperatur wird dabei als unabhängige Variable durch die Thermostatisierung der Meßzelle vorgegeben. Während der Messungen ist die Temperatur der Meßzelle und des Meßfluides an jeder Stelle gleich und zeitlich konstant (örtliche Temperaturgradienten und zeitliche Temperaturschwankungen ca. < 1 mK).

Zur Temperaturmessung [47, 48] wird ein 25Ω -Platin-Widerstandsthermometer (Fa. Rosemount, 8031 Wessling; Typ: 162D; Abmessungen: $\varnothing 6 \times 50$ mm) benutzt. Die Relation zwischen Widerstand und Temperatur ist durch die Gleichungen der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968 (ITS-68) festgelegt [49]. Das Thermometer befindet sich in einer auf der Meßzellenplatte eingelöteten Hülse und ist mit einem Wärmeleitfett (Apiezon N) kontaktiert. Als Meßleitung innerhalb des Vakuumzylinders dient ein vieradriges abgeschirmtes Kabel mit je $0,06$ mm² Litzenquerschnittfläche.

Der Widerstand des Platinthermometers wird im Verhältnis zu einem thermostatisierten Normalwiderstand von 10Ω oder 25Ω (Fa. Tinsley, London; Typ: 56848/5685) mit einem siebenstelligen, automatischen Widerstandskomparator (Fa. Automatic System Laboratories, Leighton Buzzard, England) digital gemessen [z.B. 47]. Der Brückenausgang ist über ein Interface (Elektrowerkstatt der Abt. Physik, Ruhr-Universität Bochum) mit einem Kleincomputer (Fa. Commodore; Typ: cbm) verbunden. Über die Gleichungen der ITS-68 läßt sich die Temperatur mit einer Cycluszzeit von 3 Sekunden berechnen. Bild 13 zeigt die Anzeige auf dem Bildschirm des Kleincomputers.

Zur Temperaturfeinregelung der Meßzelle werden die letzten $\pm 0,9999$ K Abweichung vom vorgegebenen Sollwert über das Interface und einen anschließenden Digital-Analog-Wandler in ein Analogsignal von $\pm 9,999$ V umgewandelt und auf den Regler geschaltet (vgl. Abschnitt 4.4).

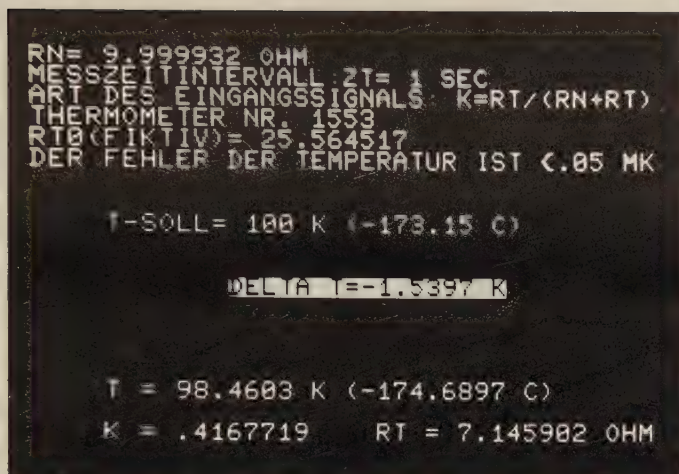


Bild 13: Anzeige der Temperatur auf dem Bildschirm des Kleincomputers.

Die verwendeten Geräte sind in Bild 5 zu sehen. Die Auswahl des Kleincomputers, die Erstellung des Programms sowie die Absprache der Interfacefertigung wurde im Rahmen einer Studienarbeit von Lösch [50] durchgeführt.

Meßunsicherheit

Das eingesetzte Thermometer wurde von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig im Temperaturbereich von 54 K - 505 K an vier Fixpunkten (54 K, 90 K, 373 K, 505 K) geeicht; die Unsicherheit der Thermometerwiderstände unter 0°C wird mit 6 ppm (= 1,5 mK) und über 0°C mit 10 ppm (= 5 mK) angegeben.

Die Meßunsicherheiten der aufgebauten Meßkette lassen sich größtenteils kompensieren, indem das Widerstandsthermometer in einer Tripelpunktzelle [51] zusammen mit den Meßgeräten kalibriert wird. Der verbleibende Meßfehler, überwiegend durch den Widerstandskomparator verursacht, beträgt $\leq \pm 1$ mK. Bei sachgerechter Montage der elektrischen Zuleitungen kann die Beeinflussung des Thermometers infolge zu- oder abfließender Wärme-

ströme vernachlässigt werden. Die Abweichung der örtlich vorhandenen Temperatur am Thermometer von der mittleren Temperatur der Meßzelle und des Meßfluides im thermischen Gleichgewicht (z.B. durch Unterkühlung des Meßzellenzylinders) wird mit $\leq \pm 1$ mK abgeschätzt. Darin enthalten ist auch die Unsicherheit der Temperaturablesung aufgrund der regelungsbedingten zeitlichen Temperaturschwankungen (Bandbreite zumeist $\leq \pm 0,7$ mK).

Damit ergibt sich für den hier zunächst relevanten Temperaturbereich unter 0°C eine Meßunsicherheit von

$$\Delta T \leq \pm 3 \text{ mK.}$$

Dieser Wert kann näherungsweise als zufälliger Fehler behandelt werden.

4.6 Füllstandsmeßeinrichtung

Zur Vermeidung von Meßfehlern darf der Flüssigkeitsspiegel in der Meßzelle bei der Siededichtenmessung einen oberen und einen unteren Grenzwert nicht überschreiten. Das gleiche gilt für den Flüssigkeitsspiegel in der Referenzzelle bei der Taudichtenmessung (vgl. Bild 6). Daher wird in beiden Fällen eine Füllstandsmeßeinrichtung benötigt, mit der nach jeder durchgeführten Zustandsänderung die Höhe des Flüssigkeitsspiegels kontrolliert werden kann. Ein geeignetes Meßinstrument muß folgende Spezifikationen erfüllen:

- Kleine Bauform.
- Temperaturbereich: 50 K - 200°C.
- Druckbereich : Vakuum - 150 bar.
- Meßbereich : Mindestens 3 Meßpunkte innerhalb 20 mm Länge auf ca. ± 1 mm genau.
- Freiwerdende Leistung während der Füllstandsmessung maximal wenige mW.
- Geeignet für alle vorgesehenen Meßfluide.

Da die gestellten Anforderungen von keinem handelsüblichen Meßgerät erfüllbar waren, mußte ein spezielles Gerät entwickelt werden.

Aufbau des Meßfühlers

Nach einer Untersuchung der Möglichkeiten wurde ein Verfahren gewählt, das als Meßeffekt die unterschiedliche Wärmeübertragung von einem Festkörper zu einem Gas bzw. zu einer Flüssigkeit ausnutzt. Bild 14 zeigt den verwendeten Meßfühler.

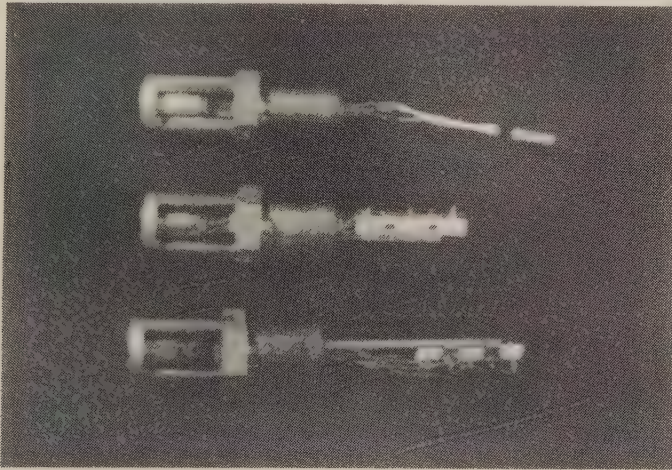


Bild 14: Die Meßfühler der Füllstandsmeßeinrichtung für die Meßzelle und die Referenzzelle sowie der Pt-100Ω-Fühler zur Kontrolle des thermischen Gleichgewichtes in der Meßzelle (vgl. Abschnitt 4.4 b).

Er besteht aus drei kleinen 100Ω-Platin-Widerstandsthermometern (Fa. Heraeus, Hanau; Typ: GX 613; Abmessungen: $\varnothing$ 1,1 x 7,5 mm) die auf einer dünnen Leiste aus PTFE in einem Abstand von je 10 mm befestigt sind. Die Teflonleiste ist mit Hilfe eines Edelstahlstabes an einer Sechskantschraube befestigt. In die Unterseite der Schraube ist eine vierpolige Meßstromdurchführung (Fa. Schott, Mainz) eingelötet. Auf der anderen Seite ist zum Anschluß der Meßleitung eine Steckdose der Firma Lemosa montiert. Die beiden Meßfühler werden in die Meßzellenplatte eingeschraubt und mit einer Scheibe aus PCTFE abgedichtet.

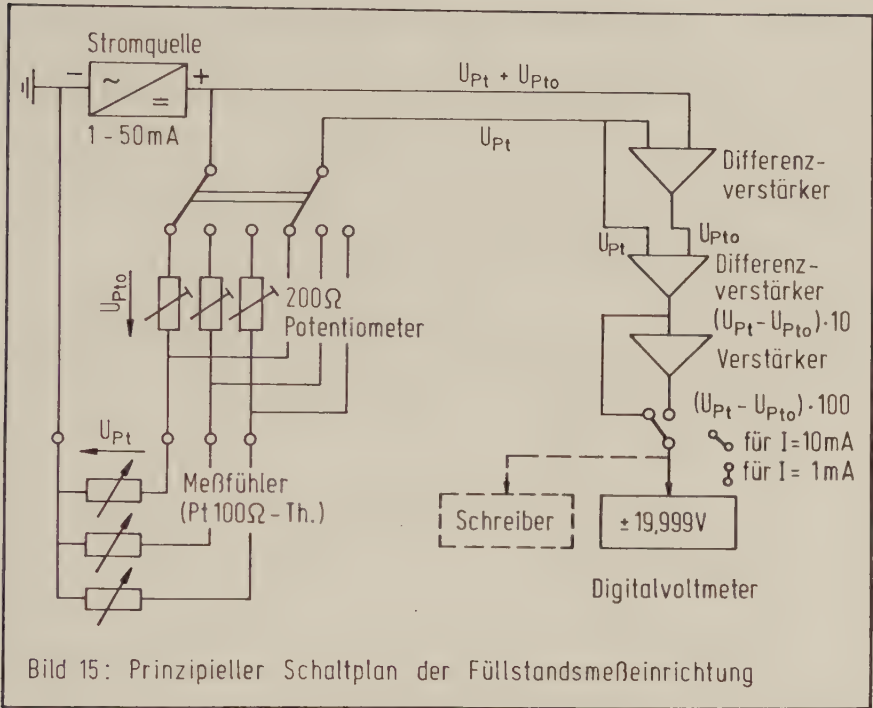
Funktionsprinzip

Zur Bestimmung der Füllstandshöhe wird einige Sekunden lang ein konstanter Strom von 10 mA nacheinander auf die drei Fühler aufgegeben. Dadurch dissipiert beispielsweise bei einem momentanen Widerstand des Fühlers von 50Ω ($\hat{=} 125 \text{ K}$) eine Leistung von 5 mW. Je nachdem, ob sich ein Fühler in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase befindet, erwärmt er sich unterschiedlich stark. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Fühlerwiderstandes erhöht sich bei konstantem Strom der Spannungsabfall am Fühler. Aus der unterschiedlichen Größe der Spannungsänderung läßt sich eindeutig erkennen, ob sich ein Fühler in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase befindet. Mit Hilfe der drei verwendeten Fühler ist somit feststellbar, ob der Flüssigkeitsspiegel innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte liegt und in welchem Bereich er sich befindet.

Um einen deutlichen Meßeffect zu erhalten, sollte das Verhältnis der relativen Widerstandsänderung eines Fühlers in Abhängigkeit von der Temperatur T zur Fühleroberfläche A , also $(dR(T)/dT)/(A \cdot R)$, möglichst groß sein. Da dieser Meßeffect außerdem im gesamten Temperaturbereich erzielt werden soll, wurde als Fühler ein Pt-100 Ω -Widerstandsthermometer mit einer kleinen Oberfläche ausgewählt.

Aufbau der Meßschaltung

In Bild 15 ist das vereinfachte Schaltbild der Füllstandsmeßeinrichtung dargestellt. Auf die Wiedergabe von Testschaltungen sowie alternativ verwendeter Schaltkreise wurde verzichtet. In der Fotografie Bild 5 ist das zur Meßwertverarbeitung angefertigte Gerät im 19"-Schrank eingebaut zu sehen.



Aus dem Schaltbild ist zu entnehmen, daß sich die angezeigte Meßgröße U_A aus der Gleichung

$$U_A = \Delta U_{Pt} \cdot 10$$

(4.1)

ergibt. Dabei haben die verwendeten Formelzeichen folgende Bedeutung:

U_A = Digital angezeigter Meßwert (Gleichspannung).

U_{Pt} = Spannungsabfall am Pt-100 Ω -Fühler nach der Erwärmung infolge des Meßstromes.

U_{Pt_0} = Spannungsabfall am Pt-100 Ω -Fühler vor der Erwärmung infolge des Meßstromes; außerdem: Spannungsabfall an einem Referenzpotentiometer.

$\Delta U_{Pt} = U_{Pt} - U_{Pt_0}$, Erhöhung des Spannungsabfalles am Pt-100 Ω -Fühler infolge Erwärmung durch den Meßstrom.

Weiterhin ist zu sehen, daß für die Verarbeitung des Meßsignals U_{Pt} eine Referenzspannung U_{Pt_0} benötigt und deshalb an einem Potentiometer erzeugt wird. Das Potentiometer läßt sich vor der eigentlichen Messung bei einem Meßstrom von 1 mA so einstellen, daß der Spannungsabfall am Meßfühler und am Potentiometer gleich groß ist (Anzeige am DVM = 0,000 V). Da sich der Fühler bei einem Strom von nur 1 mA kaum erwärmt, entspricht der eingestellte Wert der Spannung U_{Pt_0} .

Die Größe des angezeigten Meßwertes U_A läßt sich aus folgender Überlegung abschätzen:

$$\Delta U_{Pt} = \Delta R_{Pt} \cdot I = \frac{dR}{dT} \cdot \Delta T \cdot I.$$

$$\text{Mit } P_{el} = \dot{Q}_{ab} = R_{Pt} \cdot I^2 = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad \text{aufgelöst nach}$$

$$\Delta T = \frac{R_{Pt} \cdot I^2}{\alpha \cdot A} \quad \text{folgt}$$

$$\Delta U_{Pt} = \frac{dR}{dT} \cdot \frac{R_{Pt} \cdot I^2}{\alpha \cdot A}.$$

Eingesetzt in Gleichung (4.1) ergibt sich

$$U_A = 10 \cdot \frac{dR}{dT} \cdot \frac{R_{Pt} \cdot I^2}{\alpha \cdot A}.$$

Mit $A \approx 28 \text{ mm}^2$ und

$$\frac{dR}{dT} \approx 0,4 \text{ } \Omega/\text{K} \quad \text{folgt daraus}$$

$$U_A \approx 143 \text{ mV} \cdot \left(\frac{R_{Pt}}{100 \Omega} \right) \cdot \left(\frac{I}{10 \text{ mA}} \right)^2 \cdot \left(\frac{100 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})}{\alpha} \right) \quad (4.2)$$

Die verwendeten Formelzeichen haben folgende Bedeutung:

R_{Pt} = Widerstand des Pt-100 Ω -Widerstandsthermometers.

ΔR_{Pt} = Änderung des Fühlerwiderstandes infolge Erwärmung durch den Meßstrom.

I = Meßstrom.

dR/dT = Änderung des Fühlerwiderstandes mit der Temperatur.

ΔT = Erwärmung des Fühlers infolge des fließenden Meßstromes.

P_{el} = $I \cdot U_{Pt}$, Dissipation im Meßfühler.

$\dot{Q}_{ab}$ = Von der Fühleroberfläche abgeführter Wärmestrom.

A = Oberfläche des Fühlers ($\emptyset$ 1,1 x 7,5 mm).

α = Wärmeübergangskoeffizient.

Beschreibung der Meßgröße

In Bild 16 sind als Beispiel für die Größe des Meßeffektes U_A die Ergebnisse der Messungen an der Phasengrenzkurve Flüssigkeit - Gas von Methan dargestellt.

Wie das Diagramm zeigt, ist aus dem angezeigten Meßwert U_A problemlos erkennbar, ob sich ein Fühler in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase befindet. Da sich der untere Fühler immer in der flüssigen und der obere Fühler immer in der gasförmigen Phase befinden sollte, lassen sich die Meßeffekte zudem miteinander vergleichen. Selbst 0,1 K unterhalb der kritischen Temperatur ist so die Phasengrenze noch eindeutig feststellbar. Die zur Messung benötigte Zeit beträgt im Mittel eine Minute.

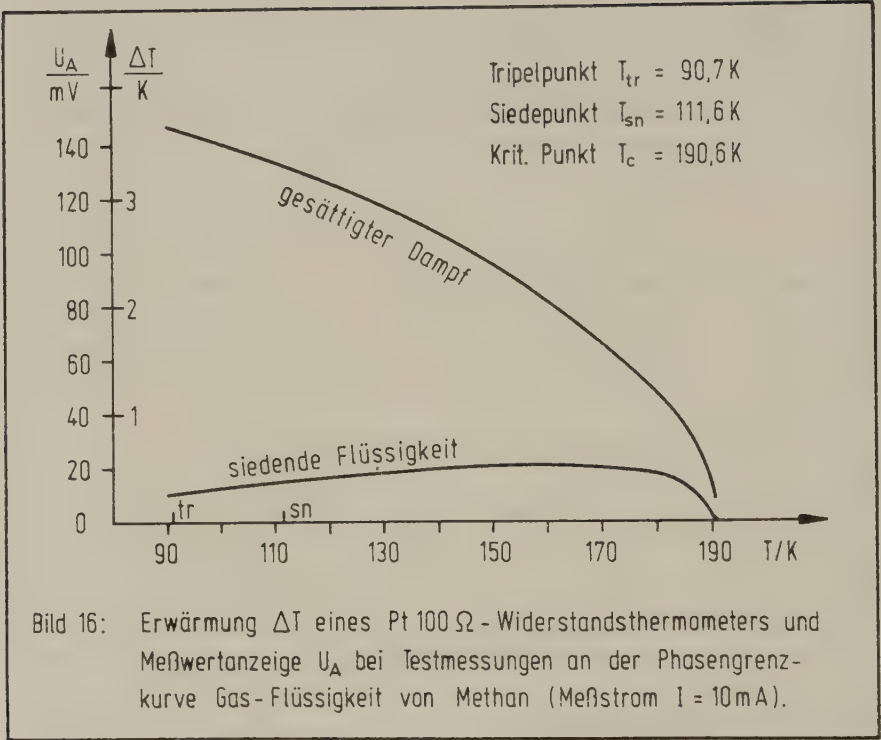


Bild 16: Erwärmung ΔT eines Pt 100 Ω - Widerstandsthermometers und Meßwertanzeige U_A bei Testmessungen an der Phasengrenzkurve Gas-Flüssigkeit von Methan (Meßstrom $I = 10\text{mA}$).

Die konzipierte Füllstandsmeßeinrichtung wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Lösch [52] aufgebaut und getestet.

4.7 Differenzdruckgeber und Prüfeinrichtung

Bei der Beschreibung des Meßverfahrens wurde erläutert, daß die Taudichte nicht direkt auf der Phasengrenzkurve, sondern statt dessen ein Zustandspunkt im homogenen Gasgebiet auf der vorgegebenen Siedetemperatur-Isothermen bei einem etwas geringeren Druck als dem zugehörigen Dampfdruck bestimmt wird. Durch zwei Rohre werden der Meßzellendruck und der Dampfdruck in der Referenzzelle zur Bedienungsplatte übertragen, wo dann die Druckdifferenz mit einem Differenzdruckgeber gemessen wird.

Ein weiterer Differenzdruckgeber trennt den Meßzellenkreis vom Druckmeßkreis (vgl. Abschnitt 4.3). Die Trennung ist notwendig, um Verunreinigungen des Meßfluids durch das Öl des zur Druckmessung verwendeten Kolbenmanometers zu vermeiden und um Druckstöße während der Druckmessung nicht auf das Meßfluid zu übertragen. Außerdem wird zur Druckübertragung teilweise Stickstoffgas eingesetzt.

Für den vorgegebenen Einsatzzweck wurden zwei Differenzdruckgeber der Fa. Rosemount (8031 Wessling; Typ: G 1151 DP 3) ausgewählt. Ihre wichtigsten Spezifikationen sind:

- Meßbereich: - 16 bis + 54 mbar bei statischen Drücken
bis 140 bar.
- Meßunsicherheit: $\pm$ 0,1 mbar.
- Auflösung: 0,01 mbar.
- Kleine Bauform, kleines Totvolumen.
- Bei voller einseitiger Überlastung mit 140 bar keine Beschädigung des Druckgebers, geringe Nullpunktverschiebung und keine Beeinflussung der Kennlinie.

Das Meßwerk der Differenzdruckgeber besteht aus 3 Membranen, von denen zwei als Trennmembran dienen und die mittlere als Meßmembran nach dem Prinzip des Differentialkondensators arbeitet. Das Meßwerk ist mit Öl gefüllt und hermetisch dicht verschweißt. Für den speziellen Einsatzzweck mußten Meßelektronik und Meßwerk voneinander getrennt und über ein ca. 0,5 m langes Kabel miteinander verbunden werden. Außerdem wurden kleinere Flansche angefertigt.

Als Ausgangssignal liefert der Druckgeber einen eingepprägten Strom von 4 - 20 mA. Zur direkten digitalen Anzeige des Differenzdruckes von - 16,00 bis + 54,00 mbar wird dieses Ausgangssignal in einer selbstgefertigten Anzeigeneinheit aufbereitet. Dazu fließt der Ausgangsstrom über einen Widerstand; dem verursachten Spannungsabfall läßt sich zur Nullpunktein-

stellung eine Gleichspannung entgegenschalten. Die Differenz wird über ein Potentiometer abgeschwächt und auf einem Digitalvoltmeter angezeigt. Bild 17 zeigt eine Fotografie des Meßwerkes, der Meßelektronik und der Anzeigeneinheit.

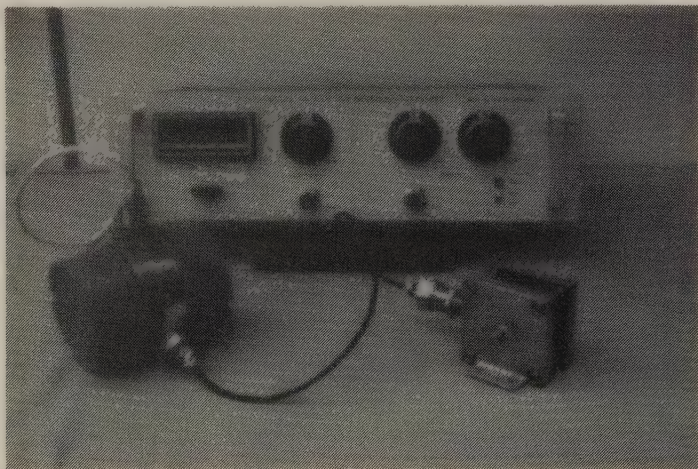


Bild 17: Differenzdruckgeber mit Meßelektronik und Anzeigegerät.

Bevor es zur Auswahl dieses Differenzdruckgebers kam, wurde eine Vielzahl von Druckgebern der verschiedenen Hersteller verglichen und teilweise getestet. Soweit sie die grundsätzlichen Forderungen hinsichtlich Meßgenauigkeit, Baugröße und statischem Druckbereich überhaupt erfüllten, ergab sich fast immer das Problem, daß eine einseitige Überlastung mit dem statischen Druck die Kennlinie so stark veränderte, daß diese Druckgeber nach jeder Überlastung mit hohem zeitlichen Aufwand hätten neu kalibriert werden müssen. Darüber hinaus konnten aber auch die von den Herstellern selbst genannten Spezifikationen häufig nicht eingehalten werden. Der Druckgeber der Fa. Rosemount wurde ausgewählt, weil er als einziger alle geforderten Eigenschaften besaß.

Prüfeinrichtung für Differenzdruckgeber

Da es sich bei den Differenzdruckgebern einerseits um Anlagenbauteile von wesentlicher Bedeutung handelt, andererseits aber die Hersteller häufig zu optimistische Daten angeben, wurde es erforderlich, die technischen Daten der Druckgeber selbst zu prüfen. Zudem ist es notwendig, die eingesetzten Druckgeber in regelmäßigen Abständen zu kalibrieren, wobei auch die Änderung der Kennlinie mit steigendem statischen Druck festgestellt werden muß. Zum Prüfen und Kalibrieren der Differenzdruckgeber wird daher eine Prüfeinrichtung benötigt, mit der sich die Druckgeber im vorgesehenen Meßbereich und bei höheren statischen Drücken untersuchen lassen.

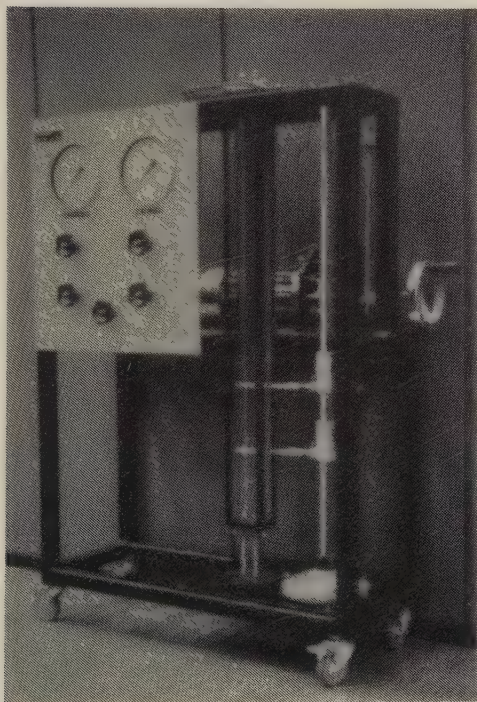


Bild 18: Prüfeinrichtung für
Differenzdruckgeber.

Ein geeignetes Differenzdruck-Kolbenmanometer der Fa. Desgranges & Huot, Frankreich, kam aufgrund der hohen Kosten von rund 90.000.-- DM nicht in Betracht. Da ein anderes Gerät nicht zur Verfügung stand, wurde es notwendig, selbst eine spezielle Prüfeinrichtung zu konzipieren. Im Rahmen zweier Studienarbeiten von Meiners [53] und Duschek [54] konnte diese Prüfeinrichtung aufgebaut und getestet werden. Bild 18 zeigt eine Fotografie der Apparatur; in Bild 19 ist der Aufbau skizziert.

Die Prüfeinrichtung arbeitet nach dem Prinzip des U-Rohres mit 2 dickwandigen Glasrohren ($\varnothing 12 \times \varnothing 5 \text{ mm}$) von

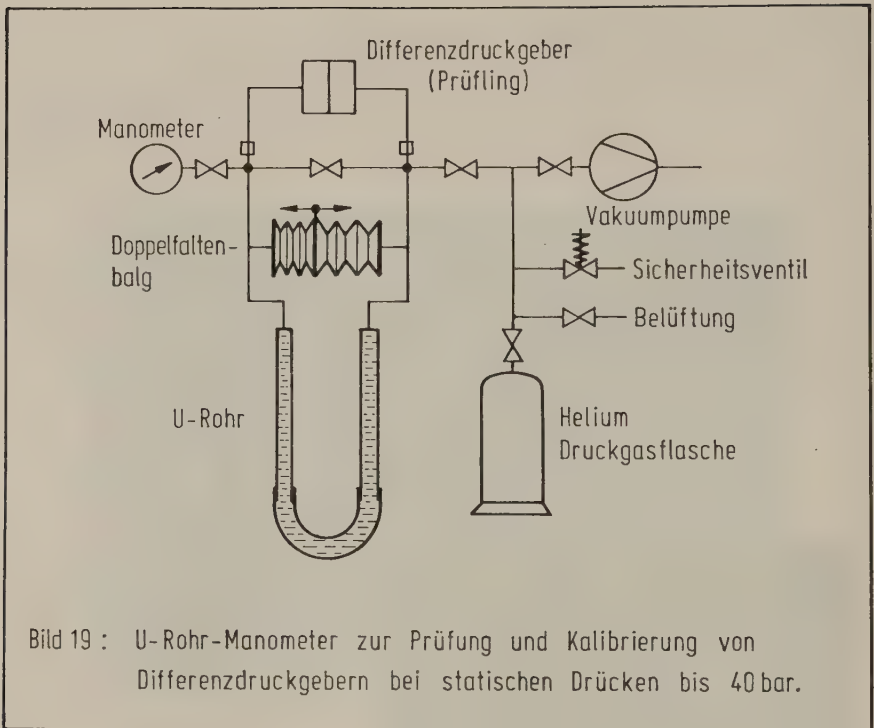


Bild 19 : U-Rohr-Manometer zur Prüfung und Kalibrierung von Differenzdruckgebern bei statischen Drücken bis 40 bar.

ca. 1 m Länge. Als Meßflüssigkeit wird Wasser und als Druckgas Helium verwendet. Die Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule läßt sich mit Hilfe zweier U-förmig gebogener Peilstäbe bestimmen, die an einem Höhenmeßstab verschiebbar befestigt sind. Zur Verringerung von aufgetretenen Hystereseeffekten - d.h. bleibende Höhendifferenz zwischen den Flüssigkeitssäulen beim Differenzdruck Null nach einer Auslenkung der Säulen nach oben oder unten -, verursacht durch Reibungskräfte zwischen Wasser und Glasrohr, wird dem Wasser 1 ‰ eines Tensides (z.B. Pril) zugegeben, wodurch sich die Oberflächenspannung stark reduziert. Entsprechend der nutzbaren Länge der Glasrohre liegt der Meßbereich bei ± 80 mbar. Wegen der begrenzten Festigkeit der Glasrohre beträgt der zulässige statische Druck derzeit 40 bar. Zum Schutz gegen ein mögliches Bersten der Glasrohre sind sie von einem Schutzgehäuse aus schußsicherem Glas umgeben.

Eine der Schwierigkeiten bei der Konstruktion bestand darin, eine geeignete Lösung zur Einstellung des Differenzdruckes bei bereits aufgegebenem statischen Druck zu finden. Wegen der sich verschiebenden Wassersäulen muß hierbei das Volumen der einen Seite stark verkleinert und gleichzeitig das Volumen der anderen Seite um denselben Wert vergrößert werden; andernfalls würde sich der statische Druck ändern. Zur Realisierung dieser Volumenänderungen werden zwei entgegengesetzt arbeitende Faltenbälge benutzt, die in der Fotografie im Hintergrund zu sehen sind.

Der eingestellte Differenzdruck läßt sich aus folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta p = [\rho_{H_2O}(p,T) - \rho_{He}(p,T)] \cdot g \cdot \Delta h = \Delta p^*(p,T) \cdot \Delta h \quad (4.2)$$

Δp = Differenzdruck.

ρ_{H_2O} = Dichte des Wassers.

ρ_{He} = Dichte des Heliums.

p = Absoluter statischer Druck.

T = Temperatur in Kelvin.

g = Erdbeschleunigung.

Δh = Höhendifferenz der Wassersäulen.

Die Werte für $\Delta p^* = \Delta p(p,T,\Delta h = 1 \text{ cm})$ liegen tabelliert vor.

Meßunsicherheit der Prüfeinrichtung

Zur Abschätzung der Meßunsicherheit sind folgende Fehlerquellen mit den - jeweils für eine angenommene Meßhöhe von 1 m - angegebenen Einzelfehlern (in mm Wassersäule) zu berücksichtigen:

- Genauigkeit der Zustandsgleichung
des Wassers: vernachlässigbar
- Genauigkeit der Zustandsgleichung
des Heliums: vernachlässigbar
- Fehlerhafte Temperaturzuordnung
bis $\pm 0,5$ K: $\leq \pm 0,1$ mm
- Fehlerhafte Druckmessung
bis $\pm 0,5$ bar: $\leq \pm 0,1$ mm
- Senkrechte Montage der Rohre und des
Meßstabes, waagerechte Montage und
Justierung der Peilstäbe: $\leq \pm 0,1$ mm
- Einstellgenauigkeit der Peilstäbe
auf die Höhe der Wassersäule: $\leq \pm 0,2$ mm
zweifach
- Differenz der kapillaren Steighöhe
infolge fertigungsbedingter Toleran-
zen der Rohrdurchmesser: vernachlässigbar
- Verbleibende Resthysterese nach
Zusatz eines Tensides: $\leq \pm 0,2$ mm
- Änderung der Wasserdichte durch
die Zugabe des Tensides (Systema-
tischer Fehler: Hier für 0,5 m
Höhendifferenz angegeben): $\leq \pm 0,1$ mm
- Änderung der Wasserdichte durch
gelöstes Helium (Dabei darf der
volle Gasdruck maximal 12 Stunden
ununterbrochen auf die Grenz-
fläche wirken): vernachlässigbar

- Änderung der Dichte des Gases durch
den Partialanteil des Wasserdampfes: vernachlässigbar
- Genauigkeit des Zahlenwertes für die
örtliche Erdbeschleunigung: vernachlässigbar

Daraus läßt sich die Meßunsicherheit der Prüfeinrichtung für den Meßbereich von ± 80 mbar bei statischen Drücken bis 40 bar mit $\pm 0,05$ mbar berechnen. Ein Vergleich der Prüfeinrichtung bei Atmosphärendruck mit einem Kolbenmanometer (vgl. Abschnitt 4.8), das eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,1$ mbar besitzt, liefert eine Übereinstimmung $\pm 0,06$ mbar. Damit liegen die Abweichungen deutlich innerhalb der Fehlergrenzen beider Meßgeräte.

Untersuchung der Differenzdruckgeber

Mit der Prüfeinrichtung konnten die Differenzdruckgeber der Firma Rosemount ausführlich untersucht werden [54]. Die Linearität der Druckgeber wurde zunächst beim Atmosphärendruck so eingestellt, daß die Abweichungen innerhalb von $\pm 0,05$ mbar lagen. Anschließend ließ sich die Verschiebung bei höheren Drücken feststellen. Die Kennlinien bleiben hier linear, verlaufen aber flacher als beim Atmosphärendruck. So zeigt beispielsweise die Anzeige bei einem statischen Druck von 40 bar und einem Differenzdruck von + 54,00 mbar einen Wert von etwa + 53,60 mbar an. Diese Abweichungen der Anzeige in Abhängigkeit vom statischen Druck sind jedoch reproduzierbar und lassen sich mit einer linearen Gleichung korrigieren. Aufgrund der zusätzlichen Meßunsicherheiten ergibt sich für die Differenzdruckgeber bei höheren statischen Drücken eine

$$\text{Meßunsicherheit } \Delta(\Delta p) \leq \pm 0,1 \text{ mbar.}$$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle vom Hersteller genannten Spezifikationen eingehalten wurden.

4.8 Druckmessung

Zur Ermittlung der Sättigungsdichten in Abhängigkeit von der Siedetemperatur ist die Messung des Dampfdruckes nicht erforderlich. Es ist jedoch zweckmäßig, alle thermischen Zustandsgrößen, die das Verdampfungsgleichgewicht festlegen, also

ρ' , ρ'' , T_s und p_s , gleichzeitig und damit auch konsistent zu messen. Da für den Dampfdruck reiner fluider Stoffe in der Literatur vielfach bereits zuverlässige Meßwerte vorliegen, können die gemessenen Drücke außerdem zur Kontrolle der Meßgenauigkeit und des vorhandenen thermischen Gleichgewichtes herangezogen werden. Die verschiedenen Methoden zur Druck- bzw. Dampfdruckmessung sind z.B. in [55, 56] beschrieben.

Der Dampfdruck läßt sich bei der Siededichtenmessung in der Meßzelle und bei der Taudichtenmessung in der Referenzzelle messen. Zur Messung wird der Druck durch ein Rohr auf einen Differenzdruckgeber (vgl. Abschnitt 4.7), der sich auf der Bedienungsplatte befindet, übertragen.

Die Höhendifferenz zwischen Flüssigkeitsspiegel und Differenzdruckgeber beträgt etwa 0,5 m. Die Temperatur des Dampfes ändert sich längs des Rohres von der Siedetemperatur bis auf Raumtemperatur bzw. auf die Temperatur der Bedienungsplatte. Demzufolge ändert sich im Verbindungsrohr die Dichte von ρ'' in der Zelle auf $\rho(p_s, T)$ im Druckgeber.

Der Differenzdruckgeber trennt den Meßzellenkreis bzw. den Referenzzellenkreis vom Druckmeßkreis (vgl. Schaltschema Abschnitt 4.3). Vom Differenzdruckgeber aus wird der Druck über Rohrleitungen zum Druckmeßkreis auf der Armaturenplatte und von dort weiter zum Druckmeßgerät übertragen. Je nach Art des gerade zu vermessenden Fluides befindet sich im Druckmeßkreis entweder das Meßfluid im gasförmigen Zustand oder Stickstoffgas.

Zur Druckmessung werden folgende Meßgeräte benutzt:

Bereich 1: 0,1-1,6 bar abs.

Meßgerät: Quarzwendelmanometer (Typ: DDR 600)
Hersteller: Ruska, Houston, USA
Meßbereich: 0 - 1600 mbar abs.
Meßunsicherheit: $\leq \pm (0,1 \text{ mbar} + 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ v.M.})$
Auflösung: 0,02 mbar

Bereich 2: 1,4 - 81 bar abs.

- a) Meßgerät: Kolbenmanometer (Typ: 5000 S)
Hersteller: Desgranges & Huot, Frankreich
Meßbereich: 0,4 - 80 bar (200 bar) Überdruck
Meßunsicherheit: $\leq \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ v.M. bzw. } \leq \pm 0,2 \text{ mbar}$
(PTB-Prüfbericht)
- b) Meßgerät: Kolbenbarometer
Hersteller: Desgranges & Huot, Frankreich
Meßbereich: 800 - 1200 mbar
Meßunsicherheit: $\leq \pm 0,1 \text{ mbar}$ (PTB-Prüfbericht)

In Bild 5 ist die Anordnung der Geräte zu sehen. Ihre Bezugsebene liegt 0,3 m unterhalb des Differenzdruckgebers.

Außerdem steht zur Kalibrierung des Quarzwendelmanometers und des Differenzdruckgebers sowie zu Testzwecken ein weiteres Kolbenmanometer für Absolutdruckmessungen zur Verfügung (Typ: 8000S; Hersteller: Desgranges & Huot, Frankreich; Meßbereich: 0 - 10 bar abs. oder Überdruck; Meßunsicherheit: $\leq \pm (8 \cdot 10^{-5} \text{ v.M.} + 0,1 \text{ mbar})$ gemäß PTB-Prüfbericht).

Zur Überwachung der Drücke im Meßzellenkreis, im Referenzzellenkreis und im Druckmeßkreis werden zusätzlich drei Absolutdruck-

geber eingesetzt.

(Hersteller: Fa. Burster, Gernsbach; Typ: Sensotec TJE 0.1;

Meßbereich: 0 - 100 bar abs.; Meßunsicherheit: $\leq \pm 0,1$ bar;

Auflösung: 0,01 bar).

Meßunsicherheit

Die Gesamtunsicherheit der Druckmessung im Bereich von 1,4 - 81 bar abs. setzt sich aus folgenden Einzelfehlern zusammen:

- Unsicherheit der Differenzdruckmessung: $\leq \pm 0,1$ mbar
- Meßunsicherheit des Kolbenmanometers: $\leq \pm 5 \cdot 10^{-5}$ v.M. bzw.
 $\leq \pm 0,2$ mbar
- Meßunsicherheit des Kolbenbarometers: $\leq \pm 0,1$ mbar
- Geschätzte Unsicherheit der Korrektur $\leq \pm 2 \cdot 10^{-5}$ v.M.
des hydrostatischen Druckes zwischen $(\leq \pm 3 \cdot 10^{-5}$ v.M.
Flüssigkeitsspiegel und Differenz- im kritischen Gebiet)
druckgeber sowie zwischen Differenz-
druckgeber und Kolbenmanometer (Hier
für Methan als Meßfluid angegeben)

Unter Berücksichtigung der zufälligen und systematischen Fehleranteile ergibt sich für den

Meßbereich: 1,4 - 81 bar abs. die

Meßunsicherheit: $\leq \pm 7 \cdot 10^{-5}$ v.M. bzw. $\leq \pm 0,3$ mbar.

Analog dazu folgt für den

Meßbereich: 0,1 - 1,4 bar abs. die

Meßunsicherheit: $\leq \pm 0,3$ mbar.

Die angegebenen Meßunsicherheiten können näherungsweise als zufällige Fehler behandelt werden.

Die Ablesunsicherheiten des Druckes aufgrund der vorhandenen Druckschwankungen, verursacht durch regelungsbedingte Temperaturschwankungen, wurden vereinfachend nicht als Druckunsicherheit, sondern als zusätzliche Temperaturunsicherheit berücksichtigt.

4.9 Mikrowaage und Magnetkupplung

In Abschnitt 3 wurde anhand der Gleichung (3.1)

$$\rho = \frac{\Delta F/g}{V_K - V_G}$$

diskutiert, daß die Volumina V_K und V_G vergleichsweise genau bekannt sind und demzufolge die Genauigkeit der berechneten Dichten überwiegend durch die Kraftmessung bestimmt wird. Die Wahl der Kraftmeßeinrichtung ist damit von entscheidender Bedeutung.

Da sich das Meßfluid in der Zelle unter höheren Drücken befindet, ist es nicht möglich, den Aufhängestab, der die Auflagevorrichtung mit dem jeweiligen Senkkörper trägt, direkt an einer Waage zu befestigen. Deshalb muß entweder die Waage oder eine andere Kraftmeßeinrichtung in einen Autoklaven eingebaut werden oder die zur Aufhängung benötigte Kraft muß mit Hilfe eines geeigneten Aufbaues vom Druckraum zur Atmosphäre hin übertragbar sein. Den ersten Weg beschritten beispielsweise Goldman und Scrace [25], indem sie zur Kraftmessung eine Feder aus Quarzglas benutzen; ebenso Grigor und Steele [26], die eine selbstgefertigte elektromagnetische Waage in einen Druckbehälter einbauten.

Nach einem Vergleich der Vor- und Nachteile der Verfahren wurde hier eine magnetische Schwebekupplung als Kraftkopplung gewählt. Das Prinzip solcher Kupplungen wurde von Gast [57, 58, 59] entwickelt; die von ihm in [57] beschriebene magnetische Schwebewaage wird auch kommerziell von der Fa. Sartorius, Göttingen, gefertigt. Basierend auf einem von Gast gelieferten Prototyp einer Magnetkupplung, mit der jedoch die qualitativen Anforderungen nicht erreichbar waren, konnte für den vorliegenden Zweck eine spezielle Kupplung hergestellt werden. Als Waage dient eine Halbmikrowaage der Fa. Sartorius.

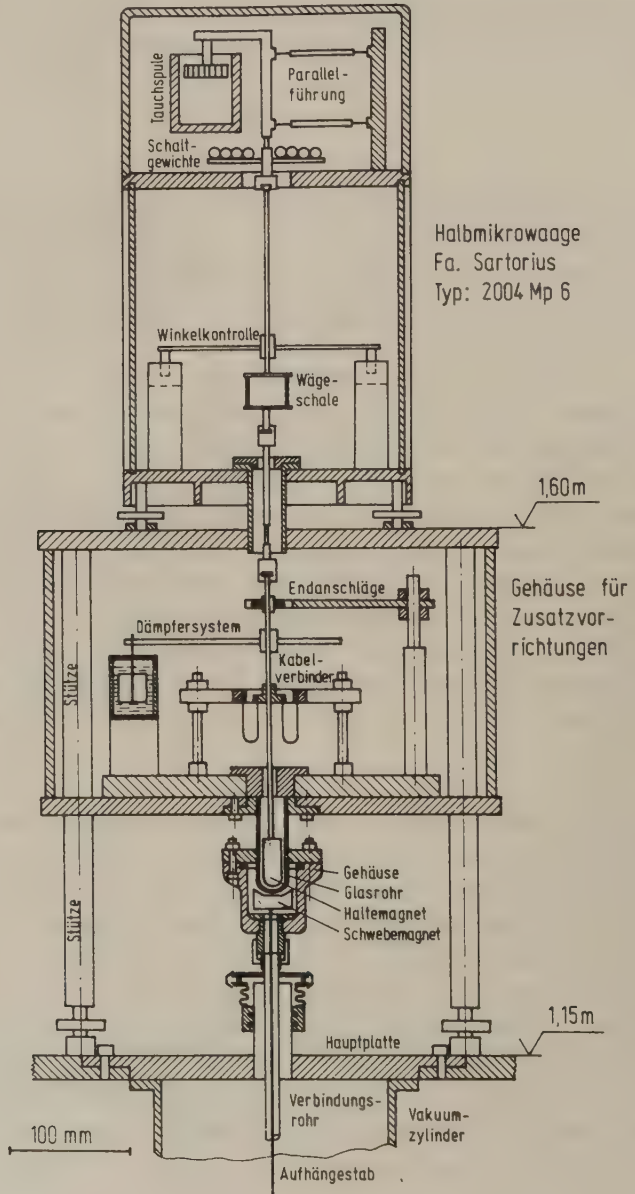


Bild 20: Aufbau des Wägesystems

Das aufgebaute Wägesystem ist in Bild 20 schematisch dargestellt. Es besteht aus der Halbmikrowaage, der in einem Gehäuse eingebauten Magnetkupplung und den in einem weiteren Gehäuse montierten Zusatzeinrichtungen.

Aufbau der Magnetkupplung

Den Aufbau der Magnetkupplung zeigt Bild 21; in Bild 22 ist eine Fotografie der Kupplung im eingebauten Zustand in einer während der Messungen typischen Schwebelage zu sehen.

Der Schwebemagnet besteht aus einem starken Permanentmagneten aus einer Samarium-Kobalt-Legierung (Thyssen-Edelstahlwerke, Dortmund), einem Trägergehäuse aus einer Eisen-Kobalt-Legierung, das gleichzeitig zum Rückschluß des Magnetfeldes dient,

einem Ring aus Aluminium, der zur Abstandsmessung benötigt wird, und dem am Gehäuse befestigten Aufhängestab von der Auflagevorrichtung. Der Haltemagnet setzt sich aus einem Weicheisenkern aus St 37, einer darum gewickelten Kraftspule, einem Trägergehäuse aus St 37, das gleichzeitig zum Rückschluß des Magnetfeldes dient, und einer Lageindikaterspule zusammen. Mit der Indikaterspule wird der Abstand zum Schwebemagneten gemessen.

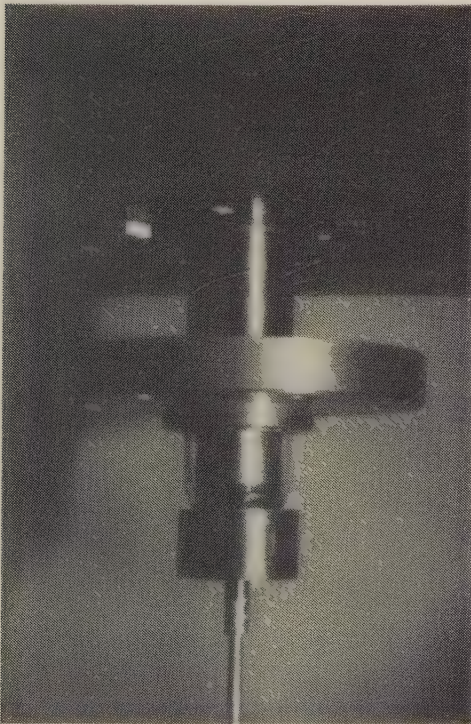


Bild 22: Die Magnetkupplung im Schwebezustand.

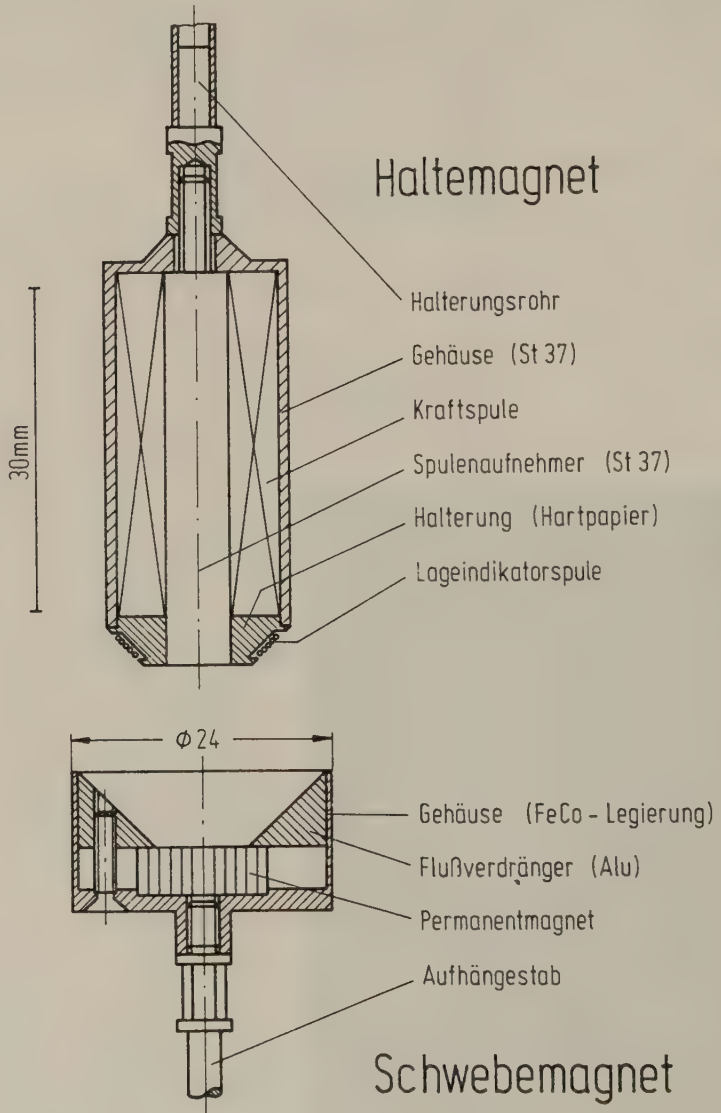
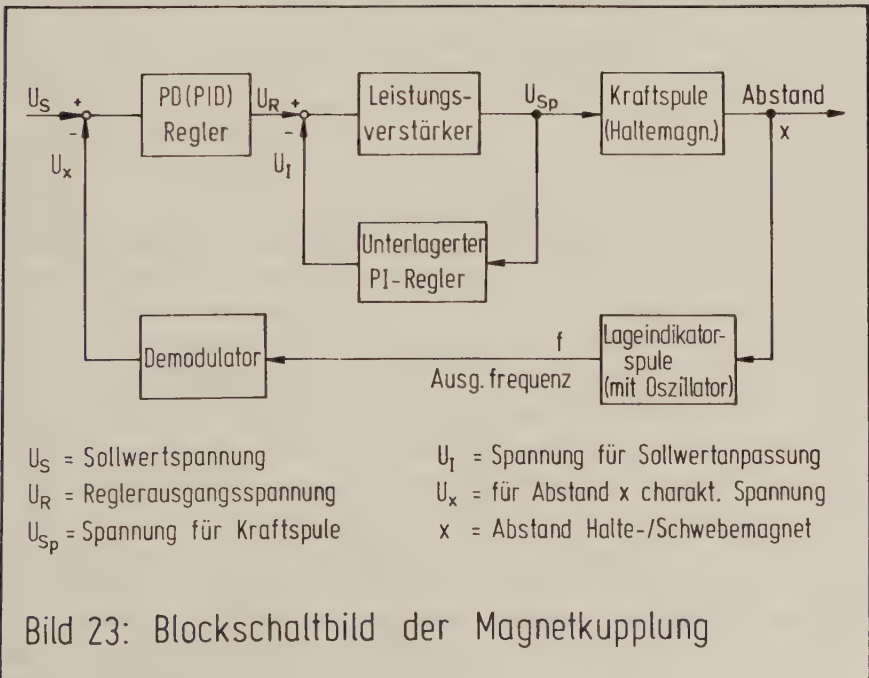


Bild 21: Aufbau der Magnetkupplung

Die Magnetkupplung befindet sich in einem isolierten bzw. thermostatisierbaren Kupplungsgehäuse, vgl. Bild 6. (Die Konstruktion des Gehäuses wurde zusammen mit dem Verbindungsrohr in Abschnitt 4.2d beschrieben; die Werkstattzeichnungen liegen als Bild A12 und A10 bei.) Der Haltemagnet und der Schwebemagnet werden im Kupplungsgehäuse durch ein unten halbkugelförmig geschlossenes Rohr aus Duran 50 getrennt; der Abstand zwischen beiden Teilen beträgt etwa 5 mm. Auf diese Weise wird hier das unter Druck stehende Meßfluid von der Atmosphäre getrennt und die zur Aufhängung benötigte Kraft berührungsfrei vom Schwebeteil auf den Haltemagneten übertragen. Um die Abstandsmessung und die darauf aufbauende Regelung zu ermöglichen, dürfen die Teile nur durch elektrisch nicht leitende Werkstoffe voneinander getrennt sein (vgl. weiter unten). Deshalb wurde ein Glasrohr verwendet.

Regelung der Magnetkupplung

Das Blockschaltbild der Regelung ist in Bild 23 aufgezeichnet.



Nach dem Einschalten der Kupplung wird eine Sollwertspannung U_s vorgegeben, die einem zugehörigen Abstand zwischen Ober- und Unterteil entspricht. Der Abstand läßt sich so vorgeben, daß die zu Übertragende Kraft fast vollständig vom Permanentmagneten übernommen wird. Die aktuelle Restkraft liefert die Kraftspule, deren Wechselspannung U_{sp} über einen PD-Regler und einen nachgeschalteten Leistungsverstärker regelbar ist.

Durch einen PI-Regler in der Rückkopplung läßt sich nach dem Einschalten dem Leistungsverstärker langsam ein Signal unterlagern und damit der Abstand der Kupplungsteile solange verändern, bis die benötigte Kraft vollständig vom Permanentmagneten übertragen und der Gleichspannungsanteil der Kraftspulenspannung U_{sp} zu Null wird.

Die Relation Last - Abstand zwischen Permanentmagnet und Weicheisenkern bei ausgeschaltetem Elektromagneten beträgt rund 140 g bei 4 mm, 85 g bei 5 mm und 50 g bei 6 mm Abstand. Zum Vergleich kann die Gesamtlast des Schwebemagneten einschließlich Auflagevorrichtung und einem Senkkörper im Vakuum mit etwa 110 g als Maximallast und während einer Siededichtenmessung bei 2 kg/l mit etwa 50 g als Minimallast angesetzt werden.

Der jeweilige Abstand zwischen beiden Kupplungsteilen läßt sich mit der Indikatorspule induktiv messen. Legt man dazu an die Spule eine hochfrequente Wechselspannung an, so bildet sich ein Magnetfeld aus, das im Aluminiumring des Schwebemagneten Wirbelströme hervorruft. Dadurch entsteht ein Gegenfeld, welches das ursprüngliche Magnetfeld teilweise wieder aufhebt (Flußverdrängung) und somit die Induktivität der Spule verringert. Aufgrund dessen ändert sich die Eigenfrequenz eines Schwingkreises, die in eindeutiger Beziehung zum Abstand steht. Diese Frequenz wird in einem Demodulator in eine Gleichspannung umgewandelt und dann der Sollwertvorgabe entgegengeschaltet.

Im Bedarfsfall, beispielsweise zu Testzwecken, kann der unterlagerte PI-Regler abgeschaltet und der PD-Regler auf eine PID-Regelung umgeschaltet werden. Dann wird der vorgegebene Soll-

wertabstand mit der Regelung konstantgehalten und die zusätzlich benötigte Kraft vom Elektromagneten übertragen.

Mit der beschriebenen Regelung wird der Schwebemagnet zuverlässig angezogen und schwebt nach Sekundenbruchteilen vollständig stabil; im Fall der Abstandsanpassung mit dem unterlagerten Regelkreis ist der Endabstand nach wenigen Sekunden erreicht.

Die beschriebene Kupplung wurde, ausgehend vom gelieferten Prototypen, von Lösch [60] aufgebaut. Verglichen mit den bisherigen Schwebesystemen stellt sie einen erheblichen Fortschritt dar. Die Kriterien zur Einstellung der Regelparameter untersuchte Pieperbeck [61] im Rahmen einer Studienarbeit.

Aufbau des Wägesystems

Den Aufbau des kompletten Wägesystems zeigt Bild 20.

In den Halterungsstab des Haltemagneten ist eine kleine Wägeschale eingebaut worden. Sie dient zur Auflage von Wägemassen, zum Kalibrieren des elektronischen Wägebereiches der Waage mit Hilfe einer 15 g-Masse und zur Verschiebung des Nullpunktes des elektronischen Wägebereiches durch Auflegen entsprechender Massen.

Um die Verdrehung des Haltestabes und dadurch verursachte Änderungen der Waagenanzeige zu vermeiden, läßt sich die Lage des Halterungsstabes ggf. mit Hilfe der Winkelkontrolle reproduzierbar einstellen.

Der gezeichnete Endanschlag dient zur Begrenzung der axialen und seitlichen Beweglichkeit der Halterung.

Um mögliche axiale Schwingungen schnell abzubauen, war ursprünglich ein Dämpfersystem vorgesehen, dessen Einsatz bisher aber überflüssig war.

Über vier Spannbänder werden die Leitungen von der Kraftspule und der Indikaterspule mit der Regelungselektronik verbunden.

Die Spannbänder sind dabei so gelagert, daß sie die Meßergebnisse nicht beeinflussen.

Um Querschwingungen zu vermeiden, war zunächst auch geplant, den Halterungsstab mit einer Parallelführung axial zu führen. Dies erwies sich jedoch nach einigen Testmessungen als überflüssig.

Montage des Wägesystems

Das gesamte Wägesystem steht auf der Gerüstplatte. Es ist hinten auf zwei Stützen und vorne direkt auf dem Verbindungsrohr gelagert. Zur Montage des Aufhängestabes und zur Funktionskontrolle kann die Waage mit Hilfe von Schraubfüßen 30 mm in der Höhe verstellt werden.

Anstelle des Aufhängestabes war zuerst ein dünner Platin-Iridium-Draht vorgesehen. Aufgrund der Massenträgheit der angehängten Last traten jedoch Schwierigkeiten bei der Regelung der Magnetkupplung auf. Daher wurde der Faden durch einen Stab $\varnothing 1 \times 450$ mm ersetzt. Vor der Montage wird der Stab so ausgerichtet, daß die Achsabweichung einige zehntel Millimeter nicht übersteigt. Die senkrechte Justierung des Verbindungsrohres zur Meßzelle wurde im Abschnitt 4.2d beschrieben.

Zur schwingungs isolierten Aufhängung kann die Platte auf vier Gummielementen gelagert und ihre Masse durch 8 Metallblöcke von je 25 kg auf rund 300 kg erhöht werden.

Technische Daten des Wägesystems

Nachdem die Magnetkupplung - zunächst mit fixiertem Haltemagneten - zuverlässig arbeitete, wurden die weiteren Untersuchungen mit dem vollständig montierten Wägesystem vorgenommen.

Es erwies sich dabei als notwendig, die aus Teflon gefertigte Auflagevorrichtung für die Senkkörper in der Meßzelle gegen einen Käfig aus Aluminium mit nur wenigen Lagerpunkten aus einem antistatischen Teflon (mit 2% Ruß) auszutauschen, weil

die Messungen unzulässig stark durch elektrostatische Aufladungen beeinflusst wurden.

Weil an Stelle des ursprünglich vorgesehenen Aufhängefadens ein Stab tritt, mußte weiterhin durch die Neugestaltung eines Heberinges vermieden werden, daß der Flüssigkeitsspiegel in der Meßzelle während des Senkkörperwechsels nennenswert ansteigt bzw. absinkt und sich infolgedessen die auf den Stab wirkende Auftriebskraft ändert.

Die anschließenden Testversuche lieferten für das komplette Wägesystem folgende Ergebnisse:

- Auflösung: 0,01 mg (Auflösung der Waage).
- Reproduzierbarkeit: $\leq \pm 0,10$ mg
(Nullpunkt oder Meßpunkt).
- Zeitliche Nullpunktdrift: Vernachlässigbar innerhalb der Meßzeit.
- Meßunsicherheit: $\leq \pm 1 \cdot 10^{-4}$ v.M. bzw. $\leq \pm 0,10$ mg
(Bezogen auf die Differenzmessung).
- Genutzter Lastbereich: 50 - 110 g
(Abstand: 6 - 4,5 mm).
- Anfahrverhalten: Der Schwebemagnet wird zuverlässig angezogen und schwebt sofort stabil.

Die wichtigsten Daten der Halbmikrowaage sind:

- Wägebereich: 166 g
- Elektronischer Wägebereich: 16 g
- Linearität im elektronischen Bereich: $\pm 0,02$ mg
- Auflösung: 0,01 mg

Der gesamte Bereich, in dem die Magnetkupplung stabil regelbar ist, liegt zwischen 230 g bei 3 mm und 42 g bei 6,5 mm Abstand. Wegen der einzuhaltenden Mindestabstände zum Glasrohr dürfen im vorliegenden Fall jedoch 4 mm nicht unterschritten werden. Die maximale Laständerung während der Messungen von ca. 90 g nach 50 g tritt auf, wenn eine Flüssigkeit vermessen wird, deren Dichte mit ca. 2000 kg/m^3 kurz unterhalb der Kugeldichte von 2200 kg/m^3 liegt.

Bei Testmessungen an Wasser wurde mit einer dünnen Metallfolie geprüft und festgestellt, daß die auf den Aufhängestab wirkende Oberflächenspannung bei der Siededichtenmessung die Meßergebnisse nicht beeinflußt.

Damit erfüllt das Wägesystem alle gestellten Anforderungen. Durch eine weitere Optimierung des Kupplungssystems ist es wahrscheinlich sogar möglich, den Einfluß der Kupplung soweit zu reduzieren, daß die erreichbare Genauigkeit nicht mehr durch sie, sondern alleine durch die Halbmikrowaage begrenzt wird.

4.10 Dichtemessung

Das Dichtemeßverfahren wurde bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben; gleichfalls wurden dort die beiden Senkkörper, die Quarzglaskugel und die Goldscheibe, sowie deren Werkstoffe diskutiert. Es sei hier nur ergänzt, daß die Quarzglaskugel wegen der daraus resultierenden Meßgenauigkeit einerseits so groß wie möglich sein sollte, andererseits jedoch durch den Wägebereich der Waage, den Lastbereich der Magnetkupplung sowie einer zur Thermostatisierung sinnvollen Meßzellengröße begrenzt wird.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde ein Kugeldurchmesser von 36 mm gewählt. Die Kugelherstellung übernahm ein Rundoptiker (Fa. Hauser, Wetzlar), der die Kugel aus einem speziellen Quarzglas (Herasil I; Fa. Heraeus, 6450 Hanau) mit einer polierten

Oberfläche fertigte. Anschließend wurde auf die Oberfläche der Kugel zunächst eine Haftschrift aus Chrom-Nickel und dann eine weitere Schicht aus Gold, mit einer Gesamtdicke von etwa 0,1 - 0,2 μm im Vakuum aufgedampft (Abteilung für Elektrotechnik, Ruhr-Universität Bochum). Den zweiten Senkkörper, die Lochscheibe aus Gold, lieferte die Fa. Degussa, Hanau. Damit beide Senkkörper, wie vorgesehen, nahezu gleich schwer sind, kann die Masse der Goldscheibe durch Abschmiegeln oder ggf. durch elektrolytisches Vergolden bis auf unter 1 mg an die Kugelmasse angepaßt werden.

Kalibrierung der Volumina und der Massendifferenz

Die Volumina der beiden Senkkörper wurden mit der vorhandenen Halbmikrowaage in bidestilliertem, entgastem Wasser mehrfach kalibriert. Das Volumen der vergoldeten Quarzglaskugel beträgt bei einem Bezugszustand (Index 0) von 20°C und 1 bar

$$V_{K0} = 24,47051 \text{ cm}^3 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ relativ}$$

und das der Goldscheibe, ebenfalls bei 20°C und 1 bar,

$$V_{G0} = 2,79900 \text{ cm}^3 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ relativ.}$$

Auf die Wiedergabe der zugehörigen Fehlerrechnung wird hier verzichtet.

Die nach der Fertigung verbliebene Differenz zwischen der Masse der Kugel und der Scheibe läßt sich jederzeit mit dem vorhandenen Wägesystem in der evakuierten Meßzelle bestimmen. Aus mehrfach wiederholten Messungen ergibt sich die Massendifferenz zu

$$(m_{WG} - m_{WK})_{\text{Vak}} = - 8,48 \text{ mg} \pm \leq 0,05 \text{ mg.}$$

Dichteberechnung

Schlüsselt man nun die zur Dichteberechnung eingangs hergeleitete Gleichung (3.1)

$$\rho = \frac{\Delta F/g}{V_K - V_G}$$

weiter auf, so folgt daraus

$$\rho = \frac{(m_{WG} - m_{WK}) - (m_{WG} - m_{WK})_{Vak} \cdot (1 - \rho_L / \rho_M)}{V_{Ko} \cdot (1 + K_{KT}) \cdot (1 + K_{KP}) - V_{Go} \cdot (1 + K_{GT}) \cdot (1 + K_{GP})}$$

Nach einigen einfachen Umformungen und unter mehrfacher Verwendung der hier zulässigen Näherung $1/(1+x) \approx (1-x)$ für $x \rightarrow 0$ ergibt sich

$$\rho = \frac{(m_{WG} - m_{WK}) - (m_{WG} - m_{WK})_{Vak}}{V_{Ko} - V_{Go}} \left\{ 1 - \frac{\rho_L}{\rho_M} - \frac{V_{Ko}}{V_{Ko} - V_{Go}} \cdot \left[K_{KT} + K_{KP} - \frac{V_{Go}}{V_{Ko}} (K_{GT} + K_{GP}) \right] \right\} \quad (4)$$

Die verwendeten Formelzeichen haben folgende Bedeutung:

- $(m_{WG} - m_{WK})$ = Von der Waage angezeigte Differenz, nachdem die Kugel mit der Scheibe gewechselt wurde.
- $(m_{WG} - m_{WK})_{Vak}$ = Wie vor, jedoch im Vakuum (vgl. weiter oben).
- V_{Ko}, V_{Go} = Kalibriertes Volumen der Kugel (K) und der Goldscheibe (G) bei 20°C und 1 bar als Bezugszustand (o).
- $K_{KT}, K_{KP}, K_{GT}, K_{GP}$ = Relative Änderung des Kugelvolumens (K) und des Goldscheibenvolumens (G) gegenüber dem Bezugszustand infolge Temperatur- (T) und Druckänderung (P).

Der Faktor $(1 - \rho_L / \rho_M)$ in der obigen Gleichung berücksichtigt die auf die Schaltgewichte ($\rho_M = 7880 \text{ kg/m}^3$) der Waage wirkende Auftriebskraft der Luft. Das gilt ebenso für den elektronischen Meßbereich, da er mit Hilfe einer Masse von 15 g kalibriert wird.

Ermittlung der K_T -Werte

Das Volumen eines Körpers ändert sich mit der Temperatur gemäß folgender Gleichung:

$$V(T) = V_0 \cdot (1 + \alpha_T)^3 = V_0 \cdot (1 + 3\alpha_T + 3\alpha_T^2 + \alpha_T^3)$$

$$V(T) \approx V_0 \cdot (1 + 3\alpha_T) = V_0 \cdot (1 + K_T)$$

Die Stoffwerte für das verwendete Quarzglas (Heraasil I; Fa. Heraeus) wurden zum Beispiel aus [62, 63] und für Gold aus [64] entnommen. Daraus lassen sich die in der Tabelle 2 aufgelisteten Werte berechnen.

Die Unsicherheit der K_{KT} -Werte zur Berechnung der relativen Änderung des Kugelvolumens mit der Temperatur beträgt etwa $\leq \pm 1 \cdot 10^{-5}$ und kann damit in der folgenden Fehlerrechnung zur Bestimmung der Unsicherheit der Dichtemeßwerte näherungsweise vernachlässigt werden.

Die Unsicherheit der K_{GT} -Werte für die Goldscheibe liegt bei 3 % vom Zahlenwert und damit unter $\pm 3 \cdot 10^{-4}$. Da das Volumen der Goldscheibe bei der Fehlerberechnung aber nur mit dem Faktor $V_{Go}/(V_{Ko} - V_{Go})$ von rund 13 % eingeht, ist auch dieser Einfluß mit $\leq \pm 4 \cdot 10^{-5}$ vergleichsweise gering.

Tabelle 2: Änderung des Kugelvolumens und des Goldscheibenvolumens mit der Temperatur (Bezugszustand: 20°C)

T/K	$K_{KT} \cdot 10^4$	$K_{GT} \cdot 10^4$
50	+1,28	-93,3
60	+0,98	-90,2
70	+0,70	-87,2
80	+0,44	-84,1
90	+0,20	-81,1
100	0	-78,0
110	-0,16	-74,4
120	-0,32	-70,8
130	-0,44	-67,2
140	-0,54	-63,3
150	-0,62	-59,7
160	-0,70	-55,8
170	-0,73	-51,6
180	-0,75	-47,7
190	-0,76	-43,8
200	-0,75	-39,0
210	-0,73	-35,4
220	-0,70	-31,1
230	-0,64	-26,8
240	-0,57	-22,6
250	-0,50	-18,3
260	-0,40	-14,1
270	-0,30	-9,8
280	-0,17	-5,5
290	-0,04	-1,3
300	+0,08	+3,0
310	+0,22	+7,2
320	+0,38	+11,5
330	+0,54	+15,8
340	+0,70	+20,0
350	+0,86	+24,3
360	+1,05	+28,5
370	+1,23	+32,8

Ermittlung der K_p -Werte

Das Volumen einer Vollkugel ändert sich mit dem Druck $p_{\bar{u}}$ ($p_{\bar{u}}$ = Absolutdruck - Atmosphärendruck), der auf sie wirkt, entsprechend der Gleichung

$$V_K(p) = V_{K0} \cdot (1 - 3 \cdot (1 - 2\nu) \cdot \frac{p_{\bar{u}}}{E}).$$

Nach dem Einsetzen der Stoffwerte (E-Modul $\approx 72.000 \text{ N/mm}^2 \pm 4\%$; Querkontraktionszahl $\nu \approx 0,1645 \pm 6,4\% \rightarrow (1 - \nu) \approx 0,671 \pm 3\%$) folgt

$$V_K(p) \approx V_{K0} \cdot (1 - 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p}{\text{bar}}). \quad (4.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Stoffwerte wurde dabei durch Erweiterung der Fehlergrenzen mit berücksichtigt. Die Unsicherheit der Gleichung liegt somit bei $\leq 7\%$. Der Einfluß dieses Fehlers auf die Genauigkeit des Kugelvolumens und damit auf die Genauigkeit der gemessenen Dichten beträgt selbst bei 100 bar nur $\leq \pm 2 \cdot 10^{-5}$ relativ und kann daher in der folgenden Fehlerrechnung ebenfalls näherungsweise vernachlässigt werden.

Die Volumenänderung einer Lochscheibe in Abhängigkeit vom Druck läßt sich nicht so einfach berechnen wie bei einer Kugel. Eine Abschätzung zeigt jedoch, daß der Einfluß auf die Dichtemessung selbst bei einem Druck von 100 bar, vor allem, weil die Genauigkeit des Goldscheibenvolumens lediglich mit 13% in die Fehlerrechnung eingeht, maximal wenige $\pm 10^{-5}$ beträgt und damit vernachlässigbar ist.

Fehlerabschätzung

Wendet man nun die Fehlerrechnung auf Gleichung 4.3 an, so ergibt sich:

$$\left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \approx \left| \frac{\Delta(m_{WG} - m_{WK})}{(m_{WG} - m_{WK})} \right| + \left| \frac{V_{K0}}{V_{K0} - V_{Go}} \cdot \frac{\Delta V_{K0}}{V_{K0}} \right| + \left| \frac{V_{Go}}{V_{K0} - V_{Go}} \cdot \frac{\Delta V_{Go}}{V_{Go}} \right|$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{1,13} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{0,13} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{1 \cdot 10^{-4}}$

Alle Terme von untergeordneter Bedeutung wurden dabei für eine erste Näherung hier vernachlässigt. Als weitere Näherung folgt dann:

$$\left| \frac{\Delta \rho}{\rho} \right| \approx \left| \frac{\Delta(m_{WG} - m_{WK})}{(m_{WG} - m_{WK})} \right| + \left| \frac{\Delta V_{K0}}{V_{K0}} \right| \quad (4.5)$$

Daraus läßt sich der relative Dichtemeßfehler

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \approx \left| \leq 1 \cdot 10^{-4} \right| + \left| \leq 1 \cdot 10^{-4} \right|$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \leq \pm 2 \cdot 10^{-4}$$

berechnen. Dabei kann allerdings ein Grenzwert von

$$\left| \Delta \rho \right| \approx \left| \frac{\Delta(m_{WG} - m_{WK})}{V_{K0} - V_{G0}} \right| \approx \left| \frac{\leq \pm 0,10 \text{ mg}}{21,6 \text{ cm}^3} \right|$$

$$\Delta \rho \leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$$

nicht unterschritten werden.

Damit beträgt die zu erwartende Genauigkeit eines gemessenen Dichtewertes:

$$\Delta \rho / \rho \leq \pm 2 \cdot 10^{-4} \quad \text{bzw.} \quad \Delta \rho \leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3 \quad (4.6)$$

Diese Angaben sind das Ergebnis einer ausführlichen Fehleranalyse, die hier nur vereinfacht wiedergegeben wurde. Für die weitere Fehlerrechnung können die angegebenen Werte näherungsweise wie zufällige Fehler behandelt werden.

Die berechneten Meßunsicherheiten gelten sowohl für die Siededichten als auch für die Tauidichten. Zwar werden die Tauidichten nicht direkt gemessen, sondern durch Extrapolation von Meßwerten des homogenen Gasgebietes auf die Phasengrenze bestimmt, jedoch sind die hierbei verursachten Fehler zumeist gering. Denn gerade aus diesem Grund wurde die Apparatur so konzipiert, daß

Messungen bis extrem dicht unterhalb der Taulinie möglich sind (vgl. Abschnitt 3.1). Die Berechnung der Taudichten aus den gemessenen Gasdichten wird in Abschnitt 5.3 beschrieben. Die Gesamtunsicherheit der ermittelten Dichten, die sich aus der Verknüpfung des hier angegebenen Dichtefehlers mit dem Temperaturfehler stoffspezifisch berechnen läßt, wird in Abschnitt 5.4 diskutiert.

5. Beschreibung der Versuchsdurchführung

Um die Funktionstüchtigkeit der aufgebauten Meßanlage zu prüfen, wird die Phasengrenzkurve von Methan vermessen. Methan wurde gewählt, weil hierfür, als einem der wenigen Stoffe, mehrere Übereinstimmende Siededichtenmeßreihen vorliegen; die Werte der Taudichten hingegen streuen bereits um $\pm 0,5$ %. Der Dampfdruck liegt augenscheinlich mit der heute meßbaren Genauigkeit vor (vgl. Abschnitt 6.2).

Aufgrund seiner technischen Bedeutung ist Methan einer der am häufigsten untersuchten reinen fluiden Stoffe. Die neueste Zusammenfassung der thermodynamischen Eigenschaften des Methans wurde 1976 von Angus et al. [3] veröffentlicht.

Die Durchführung der Messungen wird am Beispiel des Methans beschrieben; die Erläuterungen stehen exemplarisch für alle anderen Stoffe.

5.1 Versuchsplanung

Um die Meßergebnisse mehrerer Autoren besser vergleichen und die statistischen Verfahren beim Aufstellen von Zustandsgleichungen voll ausnutzen zu können, sollten nach einer Strategie von Wagner [65] die Zustandseigenschaften immer bei bestimmten, vereinbarten Werten gemessen werden. In der Vergangenheit wurden Meßwerte auf der Sättigungslinie häufig in Abständen von 5 K ermittelt. Dieser sinnvollen Praxis folgend, sollten daher der Dampfdruck und die Sättigungsdichten bei folgenden Temperaturen bestimmt werden:

$T_s = 90,680$ K (Tripelpunkt),

111,631 K (Siedepunkt bei 1 atm), ab

95 K alle 5 K bis 180 K, dann

182, 184, 186, 187, 188, 189, 189.5 und 190 K.

(Ggf. zusätzliche Untersuchung des kritischen Gebietes.)

Die vorgesehenen Meßpunkte sind in Bild 24 grafisch dargestellt. Als untere Grenze bei der Taudichtenmessung wurde aufgrund der Meßunsicherheit 1 kg/m^3 festgelegt (vgl. Abschnitt 3.2). Um als Hilfe beim Aufstellen von Zustandsgleichungen auch den Anschluß an das Gasgebiet mitzuliefern, sollten insbesondere bei höheren Taudichten auf einer festgelegten Isothermen nicht nur ein Zustandspunkt, sondern etwa vier Werte dicht unterhalb des Dampfdrucks (ca. 1-10, 10, 20, 40 mbar) gemessen werden. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist es außerdem zweckmäßig, zumindest an mehreren Zustandspunkten die Werte dreifach und bei einer Temperatur siebenfach zu vermessen.

Um die Messungen planen und die erwarteten Meßwerte abschätzen zu können, wurden die dazu benötigten Stoffwerte in Abständen von 1 K tabelliert. Diese Hilfstabellen sind als Anhang 9.3 beigelegt; sie wurden nach den Gleichungen von Angus et al. [3] berechnet. Im einzelnen dienen diese Werte zur Berechnung der Meßunsicherheiten bei der Fehlerfortpflanzung, zur Berechnung der Taudichte (vgl. Abschnitt 5.4), zur Verschiebung der Meßwerte auf glatte Temperaturwerte (vgl. Abschnitt 5.4), zur Festlegung des Anfahrvorganges bei der Taudichtenmessung und für Abschätzungen zum thermischen Gleichgewicht in der Meßzelle.

Die Reihenfolge der Meßpunkte wird vor dem Beginn der Messungen festgelegt.

5.2 Inbetriebnahme und Meßdurchführung

Die einzelnen Bauteile der Meßapparatur wurden während der Montage gebeizt oder in einem Ultraschallbad gereinigt und nach dem Zusammenbau mit einem Lösungsmittel entfettet. Vor dem Einfüllen des Meßfluids wurde die Apparatur mehrfach evakuiert und mit dem Meßfluid gespült. Danach ist sie mit einer Turbomolekularpumpe einen Tag lang evakuiert und dann zum Spülen der Bauteile einen Tag mit dem Meßfluid bei einem höheren Druck beaufschlagt worden. Es erschien zweckmäßig, dies mindestens einmal zu wiederholen. Um den Zustrom von Luft durch verbleibende

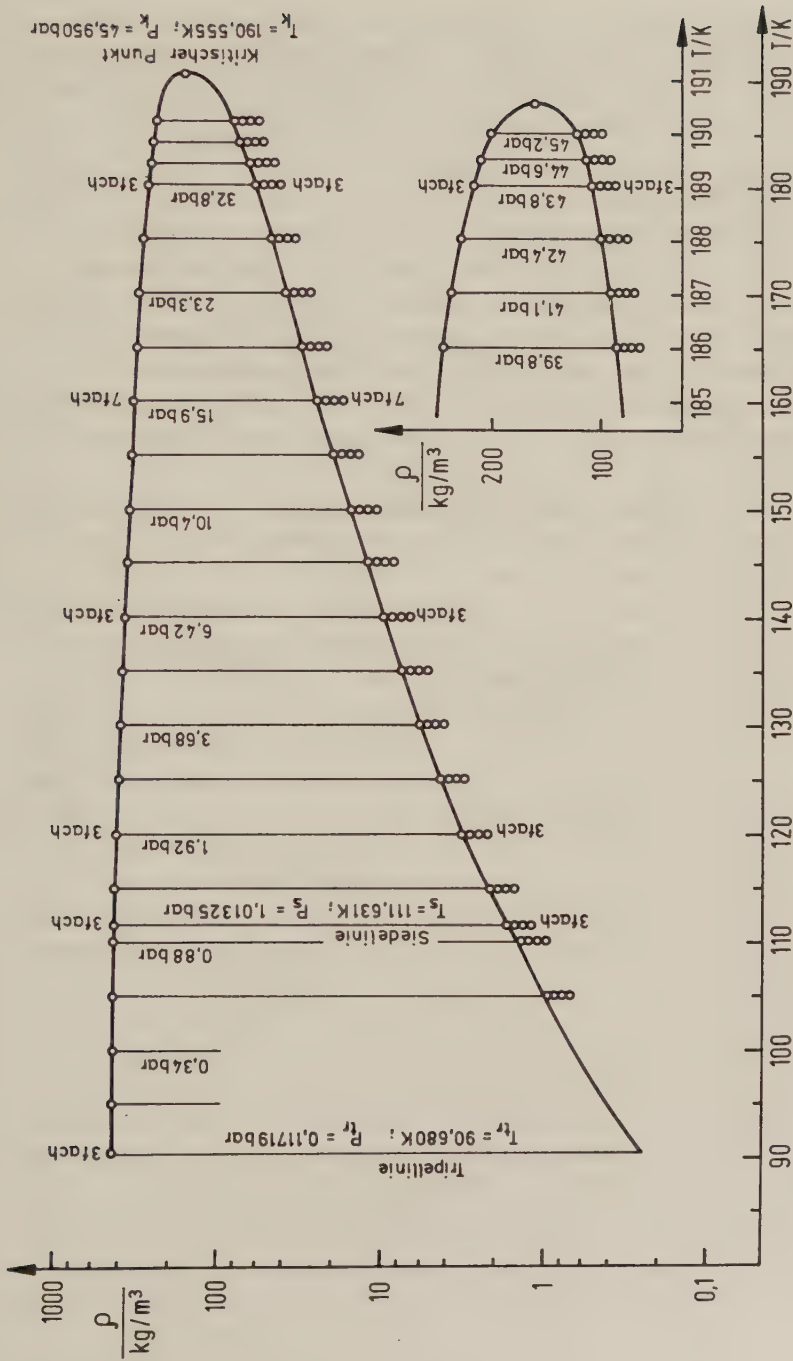


Bild 24: Ausgewählte Meßpunkte auf der Sättigungskurve von Methan

Lecks zu verhindern, wurde anschließend der Druck des Meßfluids möglichst immer größer als der Atmosphärendruck gehalten. (Die Leckrate läßt sich jederzeit prüfen; sie sollte bei 80 bar $< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar·l/s sein.)

Siededichtenmessung

Zur Siededichtenmessung wird die Zelle auf die vorgegebene Temperatur angefahren und über einen Druckminderer langsam mit dem Meßfluid aus einer Druckgasflasche gefüllt. Der Druck ist dabei einige bar höher eingestellt als der zugehörige Dampfdruck, so daß das Fluid in der Zelle kondensiert. Mit der Füllstandsmeßeinrichtung läßt sich kontrollieren, wann der Flüssigkeitsspiegel die gewünschte Höhe erreicht hat.

Nacheinander können dann die einzelnen in der Reihenfolge festgelegten Siedetemperaturen angefahren werden. Um die Überhitzung der Senkkörper und damit mögliches Sieden auszuschließen, sind die Meßpunkte nach steigenden Temperaturen geordnet. Aufgrund der Verzögerungen bei der Wärmeübertragung bleiben die Senkkörper und die Meßzelleneinbauten dann während des Anfahrvorganges eher geringfügig unterkühlt. Um beispielsweise einen neuen Meßpunkt auf einer um 5 K höheren Temperatur anzufahren, wird im allgemeinen etwa eine halbe Stunde und zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes werden etwa weitere ein bis zwei Stunden benötigt. Neben einigen Kontrollgrößen sind die mit dem PT-25 Ω -Thermometer gemessene Meßzellentemperatur, der mit dem Kolbenmanometer, Kolbenbarometer und Differenzdruckgeber ermittelte Dampfdruck und die mit dem Wägesystem ermittelte Differenz der Auftriebskräfte auf die beiden Senkkörper die wichtigsten Meßgrößen. Die Auftriebskraft wird zur Kontrolle und zur Mittelwertbildung mehrfach gemessen; dies ist zweckmäßig, da die Meßunsicherheit der Wägung durch die Streuung der Meßwerte und nicht durch einen systematischen Fehler verursacht wird. Die Meßzeit beträgt - bedingt durch die mehrfach wiederholte Kraftmessung - einige Minuten. Temperatur und Druck können unmittelbar aufgenommen werden.

Da für das Testfluid Methan die Zustandsgrößen auf der Siedelinie zumindest näherungsweise bekannt sind und die Meßpunkte mit den zu erwartenden Meßwerten über die Hilfstabelle A4 vorher festgelegt werden, läßt sich unmittelbar nach jeder Messung die Lage eines Meßwertes prüfen. Es erwies sich als sehr hilfreich, die Meßwerte dazu in ein Abweichungsbild (vgl. Abschnitt 6.3) einzuzeichnen, weil mögliche Meßfehler dann sofort bemerkt werden.

Nach dem Anfahren des nächsten Meßpunktes kann mit der Füllstandsmeßeinrichtung problemlos kontrolliert werden, ob Fluid nachgefüllt oder abgelassen werden muß. Aufgrund des zur Verfügung stehenden Höhenbereiches ist dies nur einige Male längs der Siedelinie notwendig. Vor jeder Messung wird der Nullpunkt der Differenzdruckgeber - innerhalb weniger Sekunden - abgeglichen.

Taudichtenmessung

Zur Taudichtenmessung wird zunächst die Referenzzelle gefüllt, wie zuvor für die Meßzelle beschrieben. Aufgrund der Abmessungen läßt sich die Füllstandshöhe so einstellen, daß längs der gesamten Siedelinie nur eine Füllung erforderlich ist.

Zum Füllen der Meßzelle wird die Zelle auf die vorgegebene Temperatur angefahren und über den Druckminderer und ein Absperrventil langsam mit dem Meßfluid gefüllt, bis zu einem Druck ca. 10 - 50 mbar unterhalb des Dampfdruckes. Anschließend läßt sich das Volumen des Meßzellenkreises und somit der Druck feinfühlig mit der Volumenverdrängerpumpe einstellen. Schrittweise können dann die 4 vorgegebenen Meßpunkte - oder auch nur ein Punkt - auf der Siedetemperatur-Isothermen ca. 40, 20, 10, 10-1 mbar unterhalb des zugehörigen Dampfdruckes eingestellt werden. Im Gegensatz zur Siededichtenmessung dauert es hier meist drei bis sechs Stunden, um einen Meßpunkt einzustellen und bis Meßzelle, Meßfluid, Einbauten und Senkkörper miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen; dicht unterhalb des kritischen Punktes (ca. $190,2 \text{ K} - T_c$) verlängert sich dieser Zeitraum dann noch bis auf etwa 24 Stunden. Anders als bei der Siededichtenmessung

liegt eine neue Solltemperatur immer niedriger als zuvor, um die Unterkühlung der Senkkörper und damit die Gefahr der Kondensation zu verringern. Da die Temperaturgradienten innerhalb der Meßzelle unter 1 mK liegen, muß versehentlich kondensiertes Fluid aufgrund der Druckdifferenz zum Dampfdruck wieder verdampfen. Bei höheren Dichten ist es aber dennoch zweckmäßiger, nacheinander steigende statt fallende Temperaturen anzufahren. Dazu muß dann die Meßzelle über die neue Temperatur hinaus erwärmt werden, um anschließend auch diesen Meßpunkt mit fallender Temperatur anfahren zu können. Es ist bei höheren Dichten weniger aufwendig, die Meßzelle nur nachzufüllen, als umgekehrt für geringere Dichten zuerst Fluid abzulassen und dann langsam wieder nachzufüllen.

Die Messung erfolgt ebenso wie bei der Siededichte; der Differenzdruckgeber des Druckmeßkreises ist dabei auf die Referenzzelle geschaltet. Zusätzlich wird mit dem zweiten Differenzdruckgeber die Differenz zwischen dem Dampfdruck in der Referenzzelle und dem Druck in der Meßzelle bestimmt.

Im Gegensatz zur Siededichtenmessung muß zum Anfahren eines neuen Meßpunktes längs der Taulinie häufig Meßfluid nachgefüllt oder abgelassen werden. Da aufgrund der gewählten Schaltung (vgl. Abschnitt 4.3) jeder Kreis getrennt angeschlossen ist, läßt sich dies problemlos und schnell durchführen.

5.3 Aufbereiten der Meßergebnisse

Da die Taudichten und teilweise auch die Siededichten nicht direkt auf der Phasengrenze gemessen werden, müssen die Meßwerte auf die Siede- bzw. Taulinie extrapoliert werden.

Außerdem wird es möglicherweise nicht immer gelingen, die Meßwerte ρ' , ρ'' und p_s bei einem glatten Temperaturwert, z.B. $T_{so} = 186.000$ K, zu messen. Die Abweichungen $(T_{so} - T_s)$ betragen aber dann nur wenige mK. Mit Hilfe der folgenden Gleichungen lassen sich deshalb zugleich auch die Meßwerte mit einem vernachlässigbar geringen Fehler auf den Sollwert verschieben.

$$p_s(T_{so}) = p_s(T_s) \cdot \left[1 + \frac{dp_s/dT_s}{p_s} \cdot (T_{so} - T_s) \right] \quad (5.1)$$

$$\rho'(T_{so}) = \rho'(T_s, p_s + \Delta p_h) \cdot \left[1 + \left(\frac{\partial \rho / \partial p}{\rho'} \right)_{T=T_s, \rho \rightarrow \rho_s} \cdot \Delta p_h + \frac{d\rho'/dT_s}{\rho'} \cdot (T_{so} - T_s) \right] \quad (5.2)$$

$$\rho''(T_{so}) = \rho(T_s, p) \cdot \left[1 + \left(\frac{\partial \rho / \partial p}{\rho''} \right)_{T=T_s, \rho \rightarrow \rho''} \cdot (p_s - p) + \frac{d\rho''/dT_s}{\rho''} \cdot (T_{so} - T_s) \right] \quad (5.3)$$

Bei der Siededichtenmessung befinden sich die Senkkörper einige Zentimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Deshalb wird nicht direkt die Siededichte, sondern die Dichte der unterkühlten Flüssigkeit gemessen. Der ermittelte Wert muß daher auf die Siedelinie extrapoliert werden. Zur Bestimmung des hydrostatischen Druckes $\Delta p_h = \rho' \cdot g \cdot \Delta h^*$ wurde dabei entsprechend der Größe und der Eintauchtiefe der Senkkörper eine charakteristische Eintauchtiefe $\Delta h^* = 6,4$ cm berechnet. Bei Temperaturen ≤ 180 K ist der Korrekturterm vernachlässigbar; oberhalb von 180 K läßt sich die Korrektur - mit Ausnahme wenige Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur - mit vernachlässigbar geringem Fehler durchführen.

Da die Taudichte nicht direkt gemessen wird, sondern statt dessen ein Meßwert im homogenen Gasgebiet bei einem etwas geringeren Druck (wenige mbar) als dem zur Siedetemperatur zugehörigen Dampfdruck, muß diese Dichte auf die Phasengrenze extrapoliert werden. Die durch die Extrapolation verursachte Unsicherheit der ermittelten Taudichte kann meistenteils vernachlässigt werden. Erst einige Kelvin unterhalb des kritischen Punktes verstärkt sich der Einfluß; bei $(T_c - 1K)$ ist der Anteil von Dichtemeßfehler und Extrapolationsfehler etwa gleich groß (vgl. Abschnitt 5.4).

Die Werte für die verwendeten Ableitungen sind im Anhang 9.3 tabelliert. Ihre Unsicherheit beträgt - ausgenommen den Bereich ca. 0,5 - 1 K unterhalb des kritischen Punktes - wahrscheinlich maximal wenige Prozent.

5.4 Abschätzung der Meßunsicherheit

In Kapitel 4 wurden unter den Abschnitten Temperaturmessung, Druckmessung und Dichtemessung die Unsicherheiten dieser Meßwerte diskutiert. Dabei ergaben sich folgende Fehlergrenzen:

Unsicherheit der Temperaturmeßwerte: $\leq \pm 3 \text{ mK}$

Unsicherheit der Druckmeßwerte: $\leq \pm 7 \cdot 10^{-5} \text{ v.M. bzw. } \leq \pm 0,3 \text{ mbar}$

Unsicherheit der Dichtemeßwerte: $\leq \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ v.M. bzw. } \leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$

Die einzelnen Fehler sind unabhängig voneinander; sie bestehen aus einem zufälligen sowie einem zeitlich veränderlichen und lageabhängigen systematischen Fehleranteil. Näherungsweise können die Einzelfehler hier wie zufällige Fehler behandelt werden. Der Gesamtfehler einer gemessenen Zustandsgröße läßt sich gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz [z.B. 19] berechnen.

Unsicherheit der Dampfdruckmeßwerte

Die Gesamtunsicherheit des Dampfdrucks $p_s = p_s(T_s)$ berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\Delta p_{s_{\text{ges}}} \leq \pm \{ (\Delta p)^2 + [(dp_s / dT_s) \cdot \Delta T]^2 \}^{1/2} \quad (5.4)$$

Das Ergebnis ist in Bild 25 aufgetragen.

Neben dem Gesamtfehler sind auch die Einzelfehler und der relative Fehler eingezeichnet. Die Angaben sind bis zur kritischen Temperatur gültig. Wie das Diagramm zeigt, hat der Temperaturmeßfehler einen beachtlichen Einfluß. Ein Meßfehler aufgrund der Verunreinigungen des Meßgases mit anderen Gasen wird nicht angenommen, da das verwendete Methan sehr rein ist und die Apparatur vor dem Füllen gründlich gereinigt wurde.

Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß die Anlage nicht speziell zur Dampfdruckmessung, sondern zur Messung der Sättigungsdichten konzipiert wurde und der Dampfdruck nur als sinn-

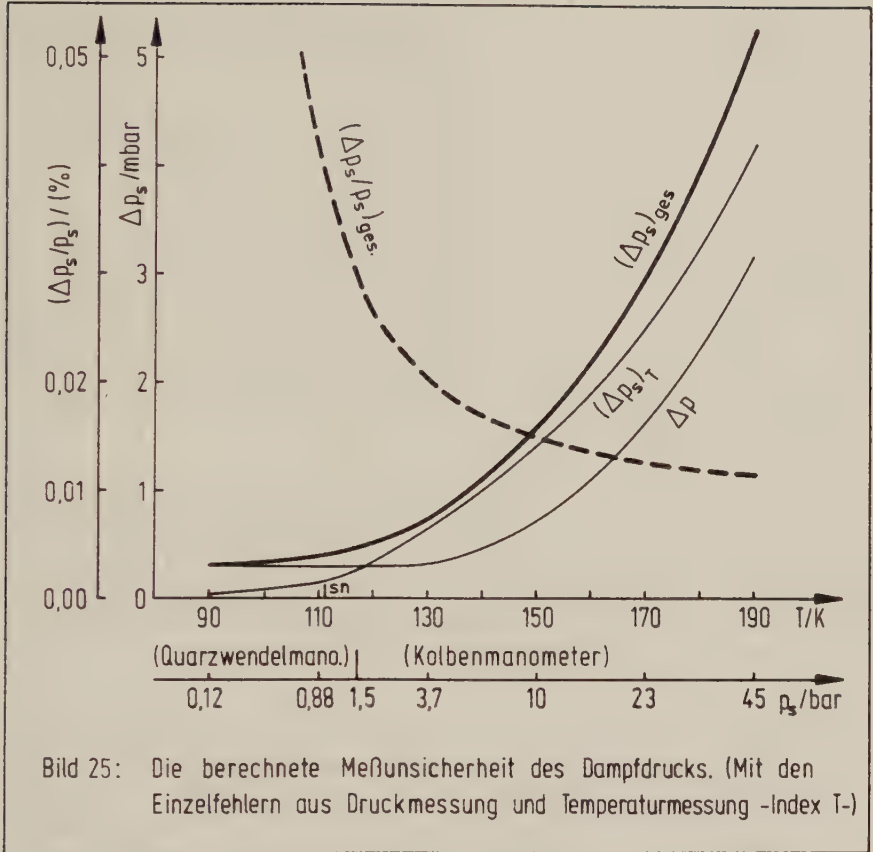


Bild 25: Die berechnete Meßunsicherheit des Dampfdrucks. (Mit den Einzelfehlern aus Druckmessung und Temperaturmessung -Index T-)

volle ergänzende Zustandsgröße bzw. zur Kontrolle gemessen wird. Aufgrund der konstruktiven Bedingungen lassen sich daher nicht ganz die heute maximal möglichen Genauigkeiten erreichen.

Unsicherheit der Siededichtenmeßwerte

Da die gemessenen Siededichten im kritischen Gebiet $T > 180 \text{ K}$ aufgrund der Eintauchtiefe der Senkkörper korrigiert werden müssen, ergab sich folgende Berechnungsgleichung:

$$\rho'(T_s) = \rho(T_s, p_s + \Delta p_h) \cdot [1 + \gamma' \cdot \Delta p_h] \quad (5.5)$$

$$\text{mit: } \gamma' \equiv \frac{\partial \rho / \partial p}{\rho} \quad \begin{matrix} T=T_s \\ \lim_{\rho \rightarrow \rho'} \end{matrix}$$

$$\Delta p_h = \rho' \cdot g \cdot \Delta h^* \text{ (hydrostatischer Druck)}$$

Δh^* = charakteristische Eintauchtiefe der Senkkörper (= 64 mm)

Die Gleichung zur Berechnung der Gesamtunsicherheit der Siededichten lautet dann:

$$\Delta \rho'_{\text{ges}} \leq \pm \left\{ [(\Delta \rho)^2 + ((\Delta \rho' / \rho') \cdot \Delta T)^2]^{1/2} + \rho'(T_s) \cdot \gamma' \cdot \Delta p_h \cdot \left| \frac{\Delta(\Delta h^*)}{\Delta h^*} + \frac{\Delta \gamma'}{\gamma'} \right| \right\} \quad (5.6)$$

Der Einfluß des Temperaturmeßfehlers ist bis einige Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur vernachlässigbar gering, erst danach wird sein Einfluß spürbar.

Die Zahlenwerte für den oben definierten Kompressibilitätskoeffizienten γ' sind der Tabelle A4 zu entnehmen; seine relative Unsicherheit liegt im Mittel bei wenigen Prozent. Im Bereich von T_c bis zu wenigen Kelvin unterhalb kann die Unsicherheit jedoch bis auf mehrere 10 % steigen. Die Unsicherheit der Höhe Δh^* beträgt ≤ 20 %. Mit Ausnahme eines Bereiches von wenigen Kelvin unterhalb des kritischen Punktes ist der Einfluß des Extrapolationsfehlers daher vernachlässigbar gering. Im kritischen Gebiet muß die Unsicherheit der Korrektur als systematischer Fehler berücksichtigt werden.

Damit ergibt sich für die Unsicherheit der Siededichten:

$$(\Delta \rho' / \rho')_{\text{ges}} \leq \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ v.M. für } T_s \leq (T_c - 3 \text{ K}) \quad (5.7)$$

Der Wert steigt dann langsam auf rund $\leq \pm 4 \cdot 10^{-4}$ v.M. bei $(T_c - 0,5 \text{ K})$ an.

Unsicherheit der Taudichtenmeßwerte

Die Taudichte wird nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\rho''(T_s) = \rho(T_s, p) \cdot [1 + \gamma'' \cdot (p_s - p)] \quad (5.8)$$

$$\text{mit: } \gamma'' \equiv \frac{\partial \rho / \partial p}{\rho''} \quad \begin{matrix} T=T_s \\ \lim p \rightarrow p'' \end{matrix}$$

Daraus folgt für die Gesamtunsicherheit der Taudichten:

$$\Delta \rho''_{\text{ges}} \leq \pm \left\{ [(\Delta \rho)^2 + ((dp''/dT_s) \cdot \Delta T)^2]^{1/2} + \rho''(T_s) \cdot (p_s - p) \cdot \gamma'' \cdot \left| \frac{\Delta \gamma''}{\gamma''} + \frac{\Delta (p_s - p)}{(p_s - p)} \right| \right\} \quad (5.9)$$

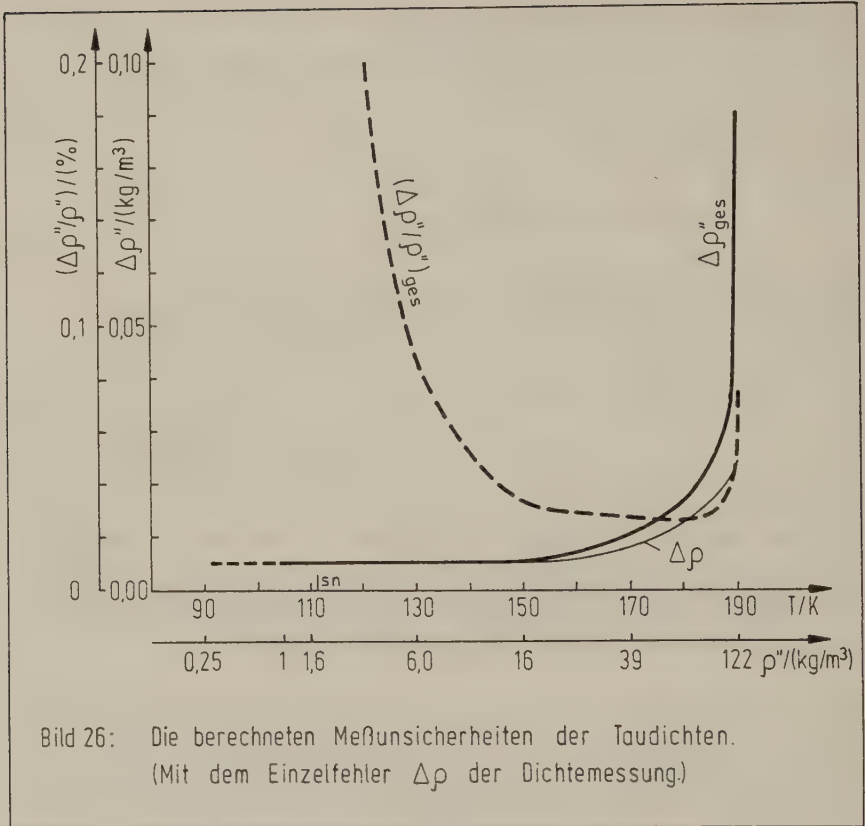
Die Zahlenwerte für den oben definierten Kompressibilitätskoeffizienten γ'' sind der Tabelle A4 zu entnehmen; die relative Unsicherheit dieser Werte liegt mit Ausnahme wenige Kelvin unterhalb von T_c im Mittel bei wenigen Prozent.

Der gemessene Differenzdruck $(p_s - p)$, von dem aus auf die Phasengrenze extrapoliert wird, ist in der Regel kleiner als 10 mbar. Die Unsicherheit liegt bei $\leq \pm 0,2$ mbar; sie setzt sich zusammen aus dem Meßfehler des Differenzdruckgebers von $\leq \pm 0,1$ mbar, der Unsicherheit bei der Korrektur des hydrostatischen Druckes von $\leq \pm 0,1$ mbar und aus der Ablesungsunsicherheit von $\leq \pm 0,1$ mbar aufgrund von Druckschwankungen, die durch regelungsbedingte Temperaturschwankungen verursacht werden.

Die Unsicherheit der Extrapolation wird als systematischer Fehler berücksichtigt.

Das Ergebnis der Rechnungen zeigt Bild 26.

Neben dem relativen und absoluten Gesamtfehler ist auch der Einzelfehler der Dichtemessung aufgetragen. Wie ein Vergleich der absoluten Fehler verdeutlicht, wirkt sich der Extrapolationsfehler nur dicht unterhalb des kritischen Punktes aus. Das gezeichnete Diagramm ist etwa bis $(T_c - 0,5 \text{ K})$ gültig.



Unsicherheit der Siede- und Taudichtenmeßwerte im kritischen Gebiet ($190\text{ K} \leq T < T_c$)

Obwohl die Apparatur nicht speziell zur Vermessung der Dichten im kritischen Gebiet ausgelegt wurde, ist es dennoch möglich, sowohl die Sättigungsdichten als auch die Dichten des homogenen Gases bei $T \leq T_c$ bis zum kritischen Punkt hin zu ermitteln. Dies erfordert jedoch einige Erfahrung bei der Meßdurchführung und insbesondere eine sorgfältige Korrektur der Meßergebnisse. Die Gleichungen 5.6 und 5.9 zur Berechnung der Meßunsicherheit gelten dabei unverändert. Während die Meßunsicherheit aufgrund der Dichtemessung mit $\leq \pm 2 \cdot 10^{-4}$ v.M. konstant bleibt, steigt die Meßunsicherheit infolge des Temperaturfehlers von $\leq \pm 3\text{ mK}$

sehr stark an. Zwar lassen sich die Dichten relativ zueinander genauer angeben, die absolute Unsicherheit wird jedoch durch den Temperaturfehler bestimmt.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Genauigkeit der Taudichten wird im kritischen Gebiet die Genauigkeit der Extrapolation der Meßwerte auf die Phasengrenze. Aber auch bei der Ermittlung der Siededichten ist der Fehlereinfluß dieser Korrektur erheblich. Um zuverlässige Taudichten zu bestimmen ist es daher notwendig, für jeden gewünschten Wert mehrere Dichten auf der zugehörigen Isothermen, z.B. 5, 10, 20, 40 mbar unterhalb des Dampfdrucks, selbst zu vermessen. Zur Ermittlung der benötigten Ableitungen auf der Flüssigkeitsseite müßte auch das kritische Gebiet oberhalb T_c gemessen und die Daten durch eine Zustandsgleichung approximiert werden. Diese umfangreicheren Messungen im kritischen Gebiet sind zu einem späteren Zeitpunkt geplant.

Für die hier durchgeführten Testmessungen wurden auch im kritischen Gebiet noch die aus der Zustandsgleichung von Angus et al. [3] berechneten und in Tabelle A4 aufgelisteten Kompressibilitätskoeffizienten γ' und γ'' benutzt. Der relative Fehler dieser Ableitungen wurde mit 10 - 50 % abgeschätzt.

Unter diesen Annahmen läßt sich die Meßunsicherheit der Sättigungsdichten im kritischen Gebiet ($T_c = 190.555 \text{ K}$) berechnen. Damit ergibt sich beispielsweise für die Siededichte eine Meßunsicherheit von $\pm 0,4\%$ bei 190,0 K, $\pm 1\%$ bei 190,3 K und ca. $\pm 3\%$ bei 190,5 K; für die Taudichte folgt $\leq \pm 1\%$ bei 190,0 K, etwa $\pm 2\%$ bei 190,3 K und $\leq \pm 10\%$ bei 190,5 K.

Die Unsicherheiten der in allen Fällen zur Fehlerrechnung verwendeten Daten wurden zumeist konservativ angesetzt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der die Meßfehler innerhalb dieser Grenzen liegen, wird deshalb auf ca. 95 % geschätzt. Demzufolge können die angegebenen Grenzen ungefähr als zweifache Standardabweichung ($\pm 2\sigma$) betrachtet werden. Die Streuungen der Meßwerte

müßten daher im allgemeinen - mit Ausnahme geringer Taudichten - deutlich innerhalb dieser Grenzen liegen. Da die berechneten Werte den systematischen und zufälligen Fehler zusammengefaßt wiedergeben, ist es aber auch zulässig, daß eine gesamte Meßreihe innerhalb dieser Grenzen zum Teil systematisch verschoben liegen kann.

Durch eine weiter verbesserte Magnetkupplung und eine genauere Bestimmung der Senkkörpervolumina $V(p,T)$ ließe sich die bereits jetzt anzunehmende hohe Genauigkeit der Dichtemeßwerte noch weiter steigern.

6. Versuchsergebnisse für Methan

Um die Funktionstüchtigkeit der Dichtemeßanlage nachzuweisen, wurden Testmessungen an der Sättigungslinie von Methan durchgeführt. Die Wahl von Methan als Meßfluid ist in Abschnitt 5 diskutiert worden.

Die angegebene Reinheit des verwendeten Methans (Fa. Messer Griesheim, Frankfurt) beträgt $\geq 99,9995$ mol %.

(Angewiesene Analysewerte: $N_2 \leq 2$ vpm; $H_2O \leq 2$ vpm; $O_2 \leq 0,5$ vpm;
 H_2 , CO_2 , Kohlenwasserstoffe je $\leq 0,1$ vpm).

6.1 Experimentelle Ergebnisse

In Tabelle 3 sind die gemessenen Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten in Abhängigkeit von der Siedetemperatur aufgetragen. Bezugsskala für die Temperatur ist die IPTS-68.

Die Meßergebnisse werden in Abschnitt 6.3 diskutiert. Die Meßunsicherheiten sind in Abschnitt 5.4 angegeben. Da sich die Temperatur problemlos bis auf 0,1 mK genau einstellen und regeln ließ, war eine Verschiebung auf einen glatten Temperaturwert - wie in Abschnitt 5.3 beschrieben - nicht notwendig.

Entsprechend der vorgeschlagenen Versuchsplanung in Abschnitt 5.1 wurde die gesamte Phasengrenzkurve in Abständen von 5 K, bzw. mit kleineren Abständen im kritischen Gebiet, vollständig vermessen. Im Rahmen der hier durchgeführten Testmessungen sind die mehrfach anzufahrenden Kontrollpunkte allerdings nur teilweise häufiger vermessen worden. Ebenfalls wurden hier noch keine Meßwerte für die Isothermen des homogenen Gasgebietes angegeben. Diese Kontroll- und Ergänzungsmessungen sowie die zusätzliche nähere Untersuchung des kritischen Gebiets sind als Fortsetzungsarbeit geplant.

Tabelle 3: Gemessene Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten von Methan in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (IPTS 68).

T_s [K]	ρ' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.	ρ'' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.
90,685	-	0,11687	12001	-	0,11700 0,11695 0,11697 0,11700	05002 13017 13018 13019
91,000	451,055 451,031	0,12175 0,12170	01023 12011	- 0,2603 0,2606 0,2600 0,2605	0,12170 0,12170 - 0,12170 -	13008 14004 14004 14011 14011
95,000	445,692	0,19826 0,19822	01021 12002	- 0,4079 0,4080 0,4079	0,19827 0,19832 - -	13007 14010 14010 14010
100,000.	438,887	-	12003	- - - 0,6765 0,6764 0,6765	0,34413 0,34392 0,34394 0,34410 - -	08015 08019 13006 14009 14009 14009
103,000	434,730	0,46582	01022	-	0,56431	13005
105,000	431,915	0,56416	12004	1,0635 1,0629 1,0635	0,56434 - -	14008 14008 14008

Tabelle 3: Gemessene Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten von Methan in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (IPIS 68).

T_s [K]	ρ' [kg/m ³]	P_s [bar]	Meßpkt.- nr.	ρ'' [kg/m ³]	P_s [bar]	Meßpkt.- nr.
110,000	424,774	-	12005	-	0,88213	08011
				-	0,88231	13004
				1,6010	0,88221	14007
				1,6004	-	14007
				1,6006	-	14007
111,631	422,382	1,01105	01020	-	1,01121	13003
	422,398	1,01105	12007	1,8141	1,01126	14006
				1,8140	-	14006
				1,8148	-	14006
115,000	417,434	-	12008	-	1,32336	08021
				-	1,32334	13002
				2,3222	1,32337	14005
				2,3223	-	14005
				2,3220	-	14005
116,000	415,945	1,42853	12009	-	1,42878	14001
120,000	409,878	-	01011	-	1,91622	08012
	409,882	1,91589	12010	-	1,91605	13001
				3,2638	1,91609	14002
				3,2635	-	14002
				3,2649	-	14002
				3,2650	1,91611	14013
				3,2646	-	14013

Tabelle 3: Gemessene Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten von Methan in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (IPIS 68).

T_s [K]	ρ' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.	ρ'' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.
125,000	402,084	-	01012	-	2,69013 2,68984 2,68981	13009 14012 14014
130,000	394,007	-	01014	4,4702 4,4698	-	08007 13010 14015 14015
135,000	385,598	-	01015	5,9842 5,9846	3,67616 3,67620 3,67612	04006 13011 14016 14016
140,000	376,827 376,836	- -	01007 01016	7,8613 7,8613	4,90699 4,90723 4,90707	08005 13012 14017 14017
145,000	367,618	-	01017	10,1590 10,1588	6,41654 6,41633 6,41607	13013 14018
150,000	357,872	-	01018	12,9547	8,23717 8,23757	08003 13014 14019
155,000	347,490	12,95683	01019	16,3371	10,40650 10,40570 10,40580	13015 14020

Tabelle 3: Gemessene Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten von Methan in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (IPTS 68).

T_s [K]	ρ' [kg/m ³]	p_g [bar]	Meßpkt.- nr.	ρ'' [kg/m ³]	p_g [bar]	Meßpkt.- nr.
160,000	336,296 336,287 336,284	15,92857 15,92990 15,92945	01001 06001 09001	- - - 25,3952	15,92974 15,92990 15,92942 15,92893	08002 11008 13016 14021
165,000	324,069	19,36203	09002	- 31,4689 31,4686	19,36103 19,36200 19,36161	04002 10012 14022
170,000	310,457	23,29617	06002	39,0038 -	23,29631 23,29659	07002 08001
175,000	294,895	27,77972	09003	- 48,5978	27,77860 27,77964	04003 10011
180,000	276,183 276,188	- 32,86813	01004 09004	- - 61,4329 61,4347	32,86885 32,86811 32,86824 32,86853	02001 04004 07001 10010
182,000	267,276	35,08767	09005	68,0071	35,08845	10009
183,000				-	36,24034	04005
184,000	257,070	37,42227	09006	75,9008	37,42313	10008
186,000	244,837	39,87867	06003	85,8115 - 85,8176	39,87950 39,87864 39,88026	02003 03002 10007

Tabelle 3: Gemessene Dampfdrücke, Siededichten und Taudichten von Methan in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (IPIS 68).

T_s [K]	ρ' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.	ρ'' [kg/m ³]	p_s [bar]	Meßpkt.- nr.
187,000	237,503	41,15470	09007	91,9997	41,15573	10006
188,000	228,808	42,46628	09008	99,5461	42,46528	10005
189,000	217,710 217,744	43,81573 43,81578	06004 09009	- 109,4665	43,81496 43,81420	03001 10004
189,500	210,469	44,50458	09010	- 116,1538	44,50255 44,50429	10003 10015
189,800	204,999	44,92252	09012	- 121,2576	44,92222 44,92281	10002 10016
190,000	200,562	45,20398	09011	- 125,4730	45,20492 45,20393 45,20355	08022 10001 10017
190,100	197,962	45,34495	09013	127,9509	45,34518	10018
190,200	194,984	45,48711	09014	130,8101	45,48757	10013
190,300	191,419	45,62977	09015	134,2438	45,62978	10014
190,400	(186,763)	45,77298	09017	(138,6868)	45,77309	10019
190,450	(183,644)	45,84492	09018	(141,6635)	45,84556	10020
190,500	(179,832)	45,91714	09019	(145,9860)	45,91722	10021

6.2 Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Meßwerte von Methan

Zur Überprüfung der gemessenen Daten werden aus den bisher veröffentlichten Meßwerten die zuverlässigen Meßreihen ausgewählt. In den Arbeiten von Angus et al. [3] und Goodwin [66] sind die meisten - jedoch nicht alle - Autoren genannt, die bisher thermodynamische Zustandsgrößen von Methan vermessen haben. Alle erhältlichen Meßwerte auf der Sättigungskurve des Methans (p_s , ρ' , ρ'' , r) wurden in den weiter unten genannten Arbeiten untersucht. Die daraus als zuverlässig ausgewählten Meßwerte sind in Tabelle 4 in einer Übersicht zusammengefaßt und zahlenmäßig im Anhang 9.2, Tabelle A1 - A3, aufgelistet.

Aus der Veröffentlichung von Angus et al. [3] lassen sich für die markanten Zustandspunkte folgende Daten - die meist auch mit den Werten von Goodwin [66] übereinstimmen - entnehmen:

$$\begin{aligned} T_{tr} &= 90,680 \text{ K} \pm 0,010 \text{ K} & \rho'_{tr} &= 28,126 \text{ mol/dm}^3 & &= 451,23 \text{ kg/m}^3 \\ T_{sn} &= 111,631 \text{ K} & \rho'_{sn} &= 26,337 \text{ mol/dm}^3 & &= 422,53 \text{ kg/m}^3 \\ T_c &= 190,555 \text{ K} \pm 0,050 \text{ K} & \rho_c &= 10,1095 \text{ mol/dm}^3 \pm 0,12 \text{ mol/dm}^3 \\ & & &= 162,19 \text{ kg/m}^3 \pm 2 \text{ kg/m}^3 \\ P_{tr} &= 0,11719 \text{ bar} & \rho''_{sn} &= 0,11331 \text{ mol/dm}^3 & &= 1,818 \text{ kg/m}^3 \\ P_{sn} &= 1,01325 \text{ bar} & \rho''_{tr} &= 0,015678 \text{ mol/dm}^3 & &= 0,2515 \text{ kg/m}^3 \\ P_c &= 45,95 \text{ bar} & M &= 16,043 \text{ g/mol} \\ R_m &= 8,3143 \pm 0,0004 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad [\text{aus 1}] \end{aligned}$$

Dampfdrücke

In seiner Diplomarbeit gibt Nowoczin [83] 1976 einen Überblick über alle erhältlichen Dampfdruckmeßwerte von Methan. Er nennt 17 Veröffentlichungen aus den Jahren 1915 bis 1972, in denen zusammen über 500 Meßpunkte angegeben werden. Zusätzlich sind vier Veröffentlichungen mit Dampfdruckmeßwerten bekannt [70, 71, 72, 75]. Mit Ausnahme weniger Meßreihen streuen die Daten um $\pm 2\%$ und mehr. Die hieraus als zuverlässig ausgewählten Meßwerte von 7 Autoren sind in Tabelle 4 und A1 aufgelistet.

Tabelle 4: Übersicht über die als zuverlässig ausgewählten Meßwerte auf der Sättigungslinie von Methan

Zust.größe	Autor	Jahr der Veröff.	Symbol	Autorenkennzahl	Temp.bereich	Anz.der Daten
p_s	Prydz, Goodwin [67]	1972	Y	2	91 - 190	105
	Gammon, Douslin [70]	1976	+	4	113 - T_c	47
	Olson [71]	1975	X	5	160 - 190	6
	Jansoone et al. [68,69]	1970	X	6	189 - T_c	7
	Pope [72]	1972	⬆	8	184 - T_c	13
	Armstrong et al. [73]	1955	Δ	9	90 - 113	87
	Cutler, Morrison [74]	1965	◊	10	90 - 103	15
	Armstrong (über Angus) [3]	1955	⋈	39	90 - 112	1+16
ρ'	Goodwin, Prydz [76]	1972	Y	2	93 - 175	19
	Goodwin* [66,77]	1974	Z	3	130 - 188	18
	Gammon, Douslin [70]	1976	+	4	113 - T_c	18
	Olson* [71]	1975	X	5	90 - T_c	31
	Jansoone et al. [68,69]	1970	X	6	187 - T_c	7
	Verbeke [79]	1972	⊞	7	190 - T_c	5
	Haynes et al. [32]	1976	⊙	11	105 - 160	11
	Mc Clune [24]	1976	⋈	12	93 - 123	7
ρ''	Rodosevich, Miller [78]	1973	⬇	21	91 - 115	4
	Goodwin* [66,77]	1974	Z	3	169 - 189	42
	Gammon, Douslin [70]	1976	+	4	113 - T_c	39
	Olson* [71]	1975	X	5	160 - T_c	14
	Jansoone et al. [68,69]	1970	X	6	189 - T_c	6
	Verbeke [79]	1972	⊞	7	190 - T_c	5
	Bloomer, Parent [80]	1952	⋈	13	124 - 165	6
	IUPAC** [3]	1976	⬆	14	90 - T_c	26
r	Zust.gl.ideal. Gase**	z.Vgl.	⬆	15	90 - 100	6
	Hestermans, White [81]	1961	⋈	16	111 - 161	7
	Jones, Katz [82]	1963	Y	17	99 - 167	13

* Dielektrizitäts- oder Brechungsindizesmessungen

** Berechnete Werte

Die Temperaturangaben von Jansoone et al. [68], sowohl bei den Dampfdrücken als auch bei den Sättigungsdichten, wurden aufgrund eines Hinweises in [69] um + 20 mK korrigiert. Von den Dampfdrücken, die Olson [71] angibt, sind nur die als Meßwerte erkennbaren Daten verwendet worden. Zusätzlich zu den von Armstrong et al. [73] direkt angegebenen Dampfdrücken wurden die als private Mitteilung an Angus et al. [3] weitergegebenen Daten zusammen mit dem Tripelpunkt in den Datensatz aufgenommen. Die angegebenen Temperaturen sind jedoch in Übereinstimmung mit der Originalarbeit [73] um - 10 mK korrigiert worden.

In Bild 27 sind die Abweichungen aller erhältlichen und in Bild 28 der als zuverlässig ausgewählten Meßwerte von einer Dampfdruckgleichung dargestellt. Dazu wurde die von Nowoczin [83] ermittelte Gleichung in der von Wagner [84] vorgeschlagenen Struktur übernommen. Sie lautet:

$$\ln (p/p_c) = (T_c/T) \cdot (n_1 + n_2 \tau^{1,5} + n_3 \cdot \tau^{2,5} + n_4 \tau^{6,5} + n_5 \tau^7) \quad (6.1)$$

mit:	$\tau = (1 - T/T_c)$	$n_1 = - 6,013\ 879$
	$T_c = 190,53\ \text{K}$	$n_2 = + 1,252\ 965$
	$p_c = 45,9675\ \text{bar}$	$n_3 = - 0,590\ 410$
	$(T_{tr} = 90,680\ \text{K})$	$n_4 = - 11,962\ 454$
		$n_5 = + 12,145\ 280$

Die Konstanten $n_1 - n_5$ der Gleichung sind von Nowoczin durch Minimierung der Summe der quadrierten, gewichteten, relativen Fehler [z.B. 19, 84, 85] ausschließlich an die Meßwerte von Prydz und Goodwin [67] angepaßt worden; diese Konstanten werden unverändert benutzt.

Siededichten

Die bisher veröffentlichten Siededichtenmeßwerte von Methan wurden 1977 von Kleinrahm [8] und Niepmann [86] zusammengestellt und untersucht. In den 20 genannten Veröffentlichungen aus den Jahren von 1915 bis 1976 werden rund 300 Meßpunkte angegeben. Zusätzlich sind zwei Arbeiten [70, 71] mit Siededich-

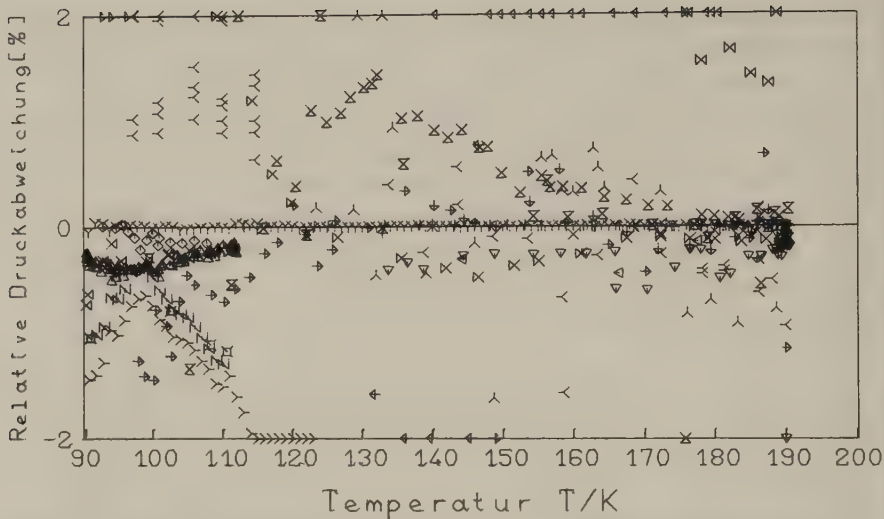


Bild 27: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der veröffentlichten Dampfdruckmeßwerte p_{sm} von Methan von den nach Gleichung (6.1) berechneten Werten p_{sb} .

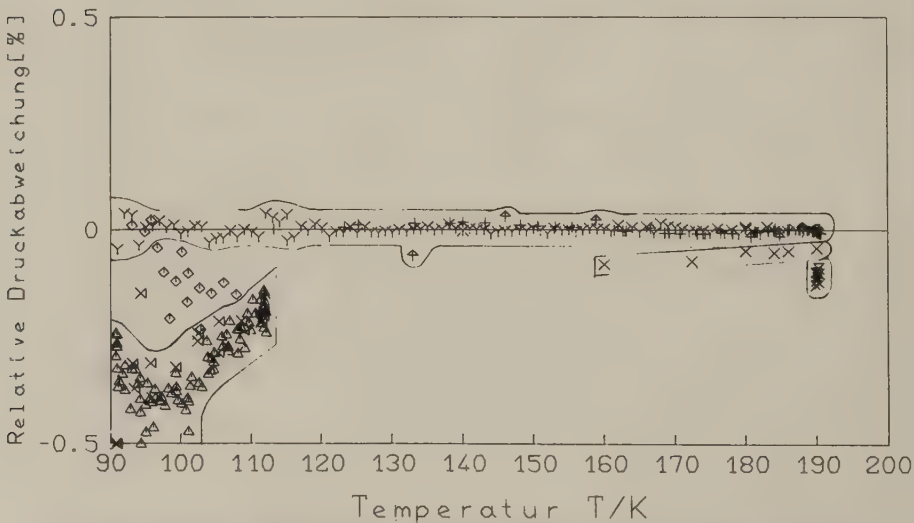


Bild 28: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der als zuverlässig ausgewählten Dampfdruckmeßwerte p_{sm} von Methan von den nach Gleichung (6.1) berechneten Werten p_{sb} . (Y Prydz, Goodwin (2); + Gammon, Douslin (4); X Olson (5); X Jansoone et al. (6); + Pope (8); Δ Armstrong et al. (9); X Armstrong et al. (39); ♦ Cutler, Morrison (10)).

tenmeßwerte bekannt. Die Streuungen der Meßdaten liegen größtenteils innerhalb $\pm 1\%$. Die Meßreihen von 9 Autoren wurden als zuverlässig ausgewählt; sie sind in Tabelle 4 und A2 aufgelistet.

Die Abweichungen aller erhältlichen und der als zuverlässig ausgewählten Daten von einer Siededichtengleichung des Autors [8] sind in den Bildern 29 und 30 zu sehen.

Die benutzte Gleichung lautet:

$$\left(\frac{\rho'}{\rho_c} - 1\right) = n_1 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,364} + n_2 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } T_c &= 190,543 \text{ K} & n_1 &= + 1,923 \ 233 \\ \rho_c &= 10,17 \text{ mol/l} & n_2 &= + 0,471 \ 042 \end{aligned}$$

Die Konstanten der Gleichung wurden ohne erneute Anpassung an die Meßdaten übernommen.

Taudichten und Verdampfungsenthalpien

Eine Zusammenstellung der bis 1976 veröffentlichten und erhältlichen Meßwerte der Taudichten von Methan wird ebenfalls von Kleinrahm [8] und Niepmann [86] gegeben. In den 7 Veröffentlichungen aus den Jahren von 1915 bis 1974 werden insgesamt rund 100 Meßwerte genannt. Zusätzlich sind zwei Veröffentlichungen [70, 71] mit Taudichtenmeßwerten bekannt. Die Meßdaten von 6 Autoren wurden als verlässlich angesehen (vgl. Tabelle 5 und A3); die von Bloomer und Parent angegebenen Dichten werden nur bis 165 K benutzt.

Um weitere Daten auf der Taulinie zu erhalten, sind die bisher veröffentlichten Meßwerte der Verdampfungsenthalpien [79, 80] untersucht und nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$$v'' = v' + \frac{r}{(dp/dT) \cdot T} \quad (6.3)$$

umgerechnet worden. Im Verhältnis zur Unsicherheit dieser Meß-

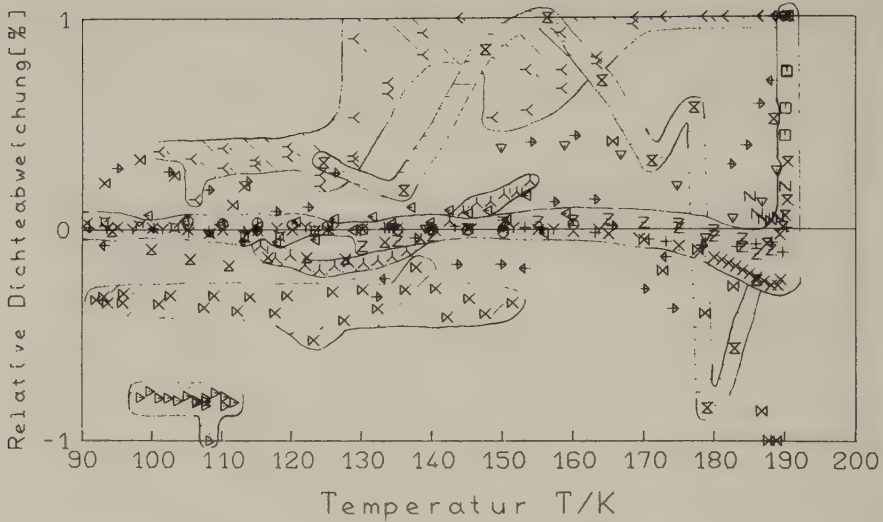


Bild 29: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_b)/\rho'_m$ der veröffentlichten Siededichtenmeßwerte ρ'_m von Methan von den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten ρ'_b .

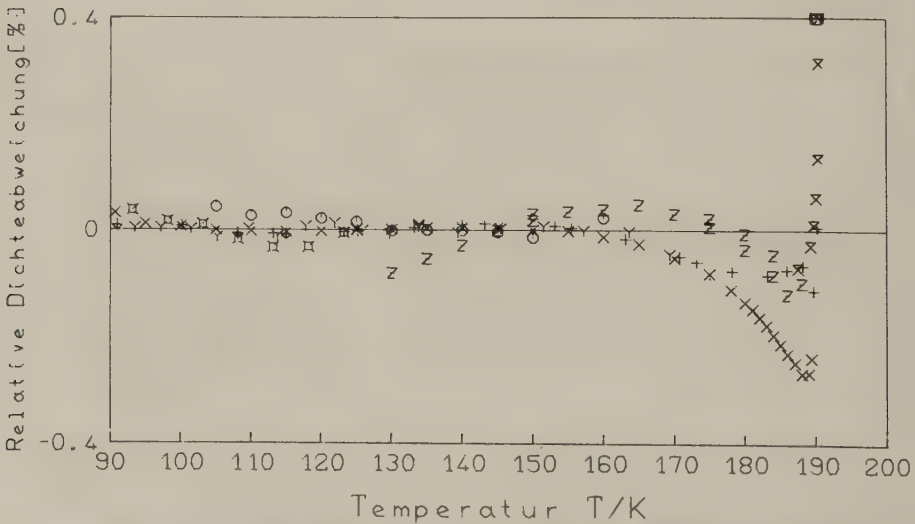


Bild 30: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_b)/\rho'_m$ der als zuverlässig ausgewählten Siededichtenmeßwerte ρ'_m von Methan von den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten ρ'_b . (Y Goodwin, Prydz (2); Z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); X Olson (5); X Jansoone et al. (6); □ Verbeke (7); ○ Haynes et al. (11); X Mc Clune (12); ♦ Rodosevich, Miller (21)).

werte besitzt der durch die Umrechnung entstandene zusätzliche Fehler wahrscheinlich nur untergeordnete Bedeutung. (Der Einfluß der Siededichten $\rho' = 1/v'$ ist gering und die benutzte Gleichung (6.2) für diesen Zweck bei weitem genau genug. Die Ungenauigkeit der Ableitung der verwendeten Dampfdruckgleichung (6.2) - im Bereich von 99 bis 167 K - kann jedoch vor allem bei den niedrigen Temperaturen einen zusätzlichen Fehler verursachen.)

Die Daten von Hestermans und White wurden nur unterhalb von 161 K ausgewählt, weil bei höheren Temperaturen verlässlichere Daten vorlagen. Die Verdampfungsenthalpien sind in Tabelle A3 als Taudichten umgerechnet aufgelistet. Messungen in neuerer Zeit sind nicht bekannt.

Da die bisher ausgewählten Meßwerte noch um rund $\pm 0,5\%$ streuen, werden zum Vergleich zusätzlich die von Angus et al. [3] mit einer Zustandsgleichung berechneten Taudichten in den Datensatz übernommen. Außerdem wurden in der Nähe des Tripelpunktes 6 Taudichten über die Zustandsgleichung des idealen Gases $p \cdot v = R \cdot T$ mit den Dampfdrücken aus Gleichung 6.1 berechnet; diese Daten sollen die Differenz zu den Dichten des idealen Gases aufzeigen.

Die Abweichungen aller erhältlichen und der als zuverlässig ausgewählten Daten von einer vorläufigen Taudichtengleichung sind in den Bildern 31 und 32 zu sehen.

Die verwendete Gleichung lautet:

$$\ln \left(\frac{\rho''}{\rho_c} \right) = n_1 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/3} + n_2 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^1 + n_3 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^3 + n_4 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{26/3} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } T_c &= 190,555 \text{ K} & n_1 &= -1,89171 \\ \rho_c &= 10,4455 \text{ mol/l} & n_2 &= -4,96407 \\ & & n_3 &= -14,2857 \\ & & n_4 &= -85,8305 \end{aligned}$$

Die Konstanten $n_1 - n_4$ wurden an die ausgewählten Meßwerte angepaßt.

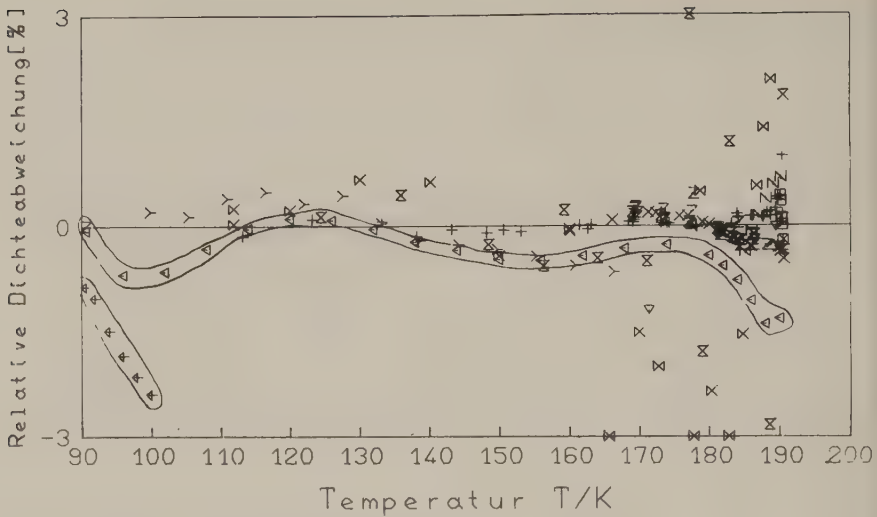


Bild 31: Relative Abweichungen $(\rho''_m - \rho''_b) / \rho''_m$ der veröffentlichten Taudichtenmeßwerte ρ''_m von Methan von den nach Gleichung (6.4) berechneten Werten ρ''_b .

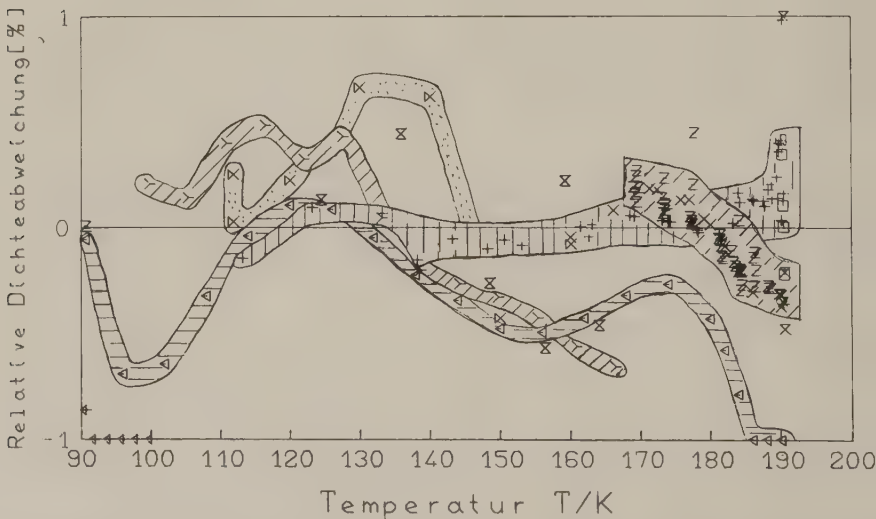


Bild 32: Relative Abweichungen $(\rho''_m - \rho''_b) / \rho''_m$ der als zuverlässig ausgewählten Taudichtenmeßwerte ρ''_m von Methan von den nach Gleichung (6.4) berechneten Werten ρ''_b . (Z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); X Jansoone et al. (6); □ Verbeke (7); X Bloomer, Parent (13); ◀ IUPAC-G1. (14); ◀ Ideales Gas (15); X Hestermans, White (16); > Jones, Katz (17)).

6.3 Vergleich der eigenen Meßwerte mit ausgewählten Literaturwerten

In den Bildern 33 bis 38 werden die als zuverlässig ausgewählten Meßdaten mit den eigenen Meßergebnissen für den Dampfdruck, die Siededichte und die Tauidichte verglichen. Die Konstanten der verwendeten Gleichungen blieben unverändert. Die Ergebnisse werden im folgenden diskutiert.

Diskussion der Dampfdruckmeßwerte

Die Abweichungen der eigenen Meßergebnisse von den ausgewählten Meßreihen anderer Autoren zeigt Bild 33 und 34.

Zur Aufstellung der verwendeten Dampfdruckgleichung wurden von Nowoczin [83] ausschließlich die 1972 von Prydz und Goodwin [67] veröffentlichten Daten benutzt. Die Abweichungen dieser Meßwerte von der Gleichung liegen mit Ausnahme der geringen Drücke unter $\pm 0,2\%$. Ihre Messungen werden bei höheren Drücken durch die Meßergebnisse von Pope [72] aus dem gleichen Jahr und den 1976 veröffentlichten Daten von Gammon und Douslin [70] bestätigt.

Demgegenüber liegen die eigenen Meßwerte systematisch um $0,1\%$ bis 5% niedriger. Die Meßunsicherheit der eigenen Daten wurde mit $\leq \pm (0,1 - 0,3)\%$ bzw. $\leq \pm 0,3$ mbar berechnet, wobei die Reproduzierbarkeit noch deutlich niedriger liegt. In den Bildern sind die Fehlergrenzen teilweise eingezeichnet. Dieses Ergebnis des Vergleichs ist unerwartet, da die Daten der obengenannten Autoren als zuverlässig ausgewählt wurden. Andererseits ist jedoch die Übereinstimmung der eigenen Meßwerte mit den 1955 veröffentlichten Ergebnissen von Armstrong et al. [73, 3] und den 1975 erschienenen Daten von Olson [71] klar erkennbar. Die Meßergebnisse von Cutler und Morrison [74] sowie Jansoone et al. [68, 69] bestätigen keine dieser beiden Datensätze.

Nachdem sich während der Messungen die systematische Abweichung der eigenen Meßdaten von der benutzten Dampfdruckgleichung abzeichnete, wurden alle Anlagenkomponenten erneut geprüft.

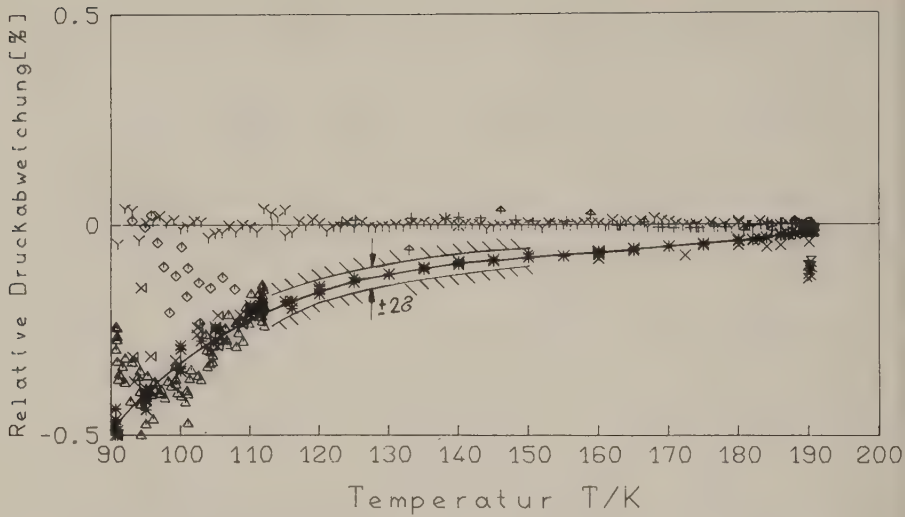


Bild 33: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Dampfdrücke p_{sm} von Methan von den nach Gleichung (6.1) berechneten Werten p_{sb} .

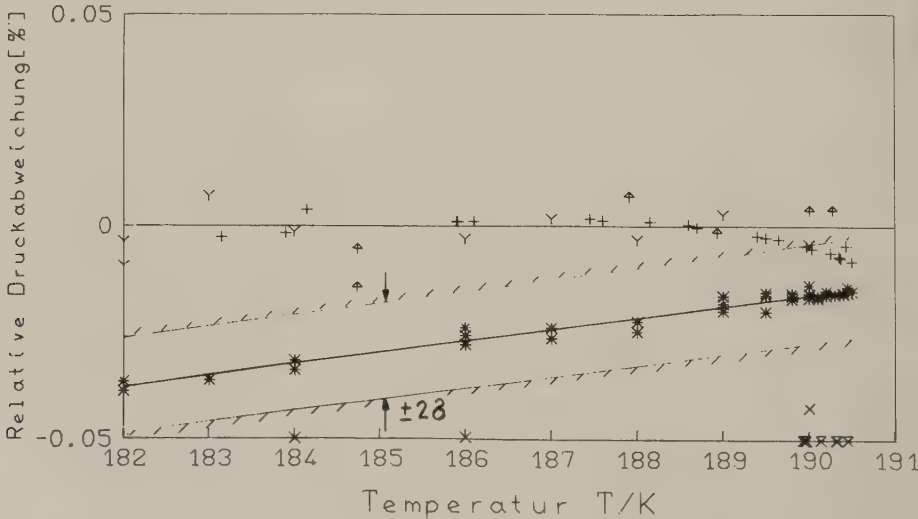


Bild 34: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Dampfdrücke p_{sm} im kritischen Gebiet von Methan von den nach Gleichung (6.1) berechneten Werten p_{sb} . (* diese Arbeit (1); Y Prydz, Goodwin (2); + Gammon, Douslin (4); X Olson (5); X Jansoone et al. (6); $\blacklozenge$ Pope (8); $\blacktriangle$ Armstrong et al. (9); $\times$ Armstrong et al. (39); $\blacklozenge$ Cutler, Morrison (10)).

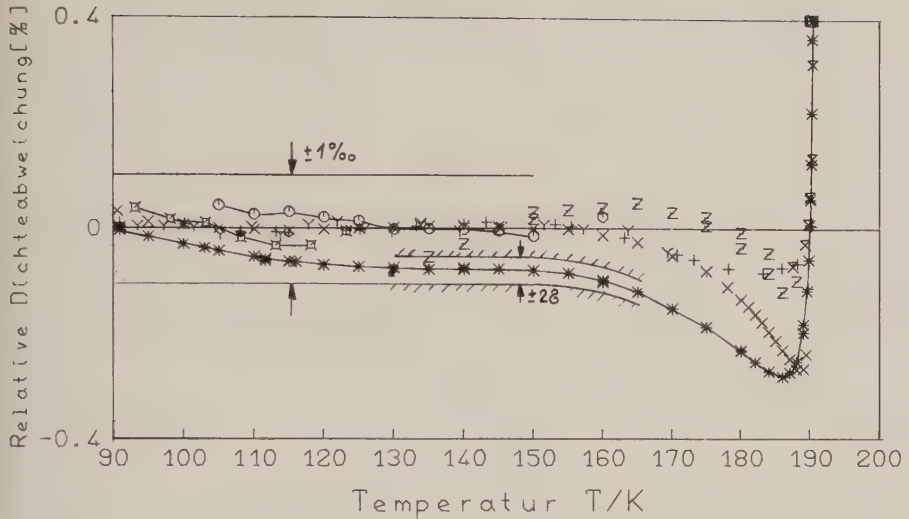


Bild 35: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_b)/\rho'_m$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Siededichten ρ'_m von Methan von den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten ρ'_b .

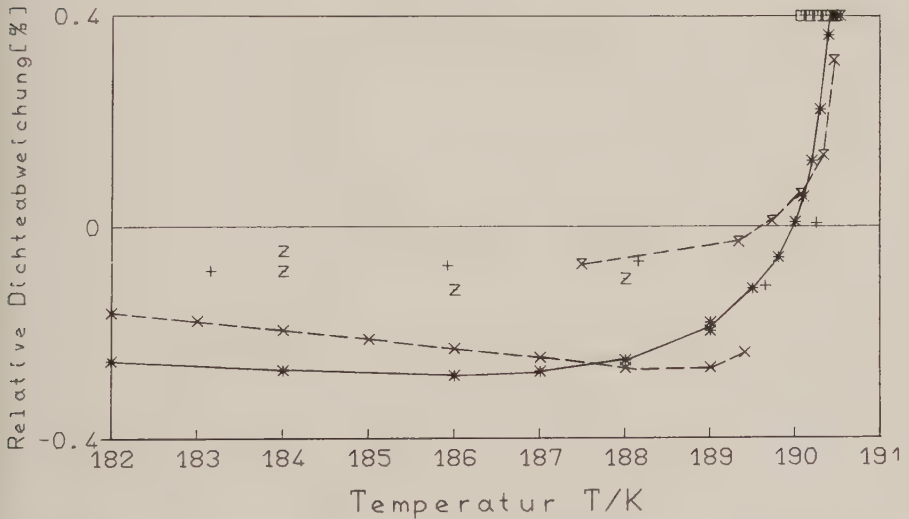


Bild 36: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_b)/\rho'_m$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Siededichten ρ'_m im kritischen Gebiet von Methan von den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten ρ'_b . (* diese Arbeit (1); Y Goodwin, Prydz (2); Z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); X Jansoone et al. (6); □ Verbeke (7); ⊙ Haynes et al. (11); ⌘ Mc Clune (12); ▽ Rodosevich, Miller (21)).

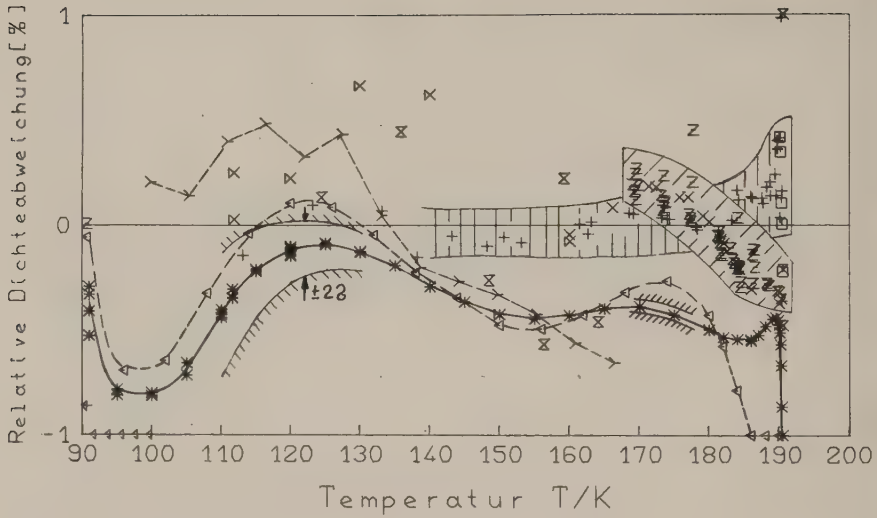


Bild 37: Relative Abweichungen $(\rho_m'' - \rho_b'')/\rho_m''$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Taudichten ρ_m'' von Methan von den nach Gleichung (6.4) berechneten Werten ρ_b'' .

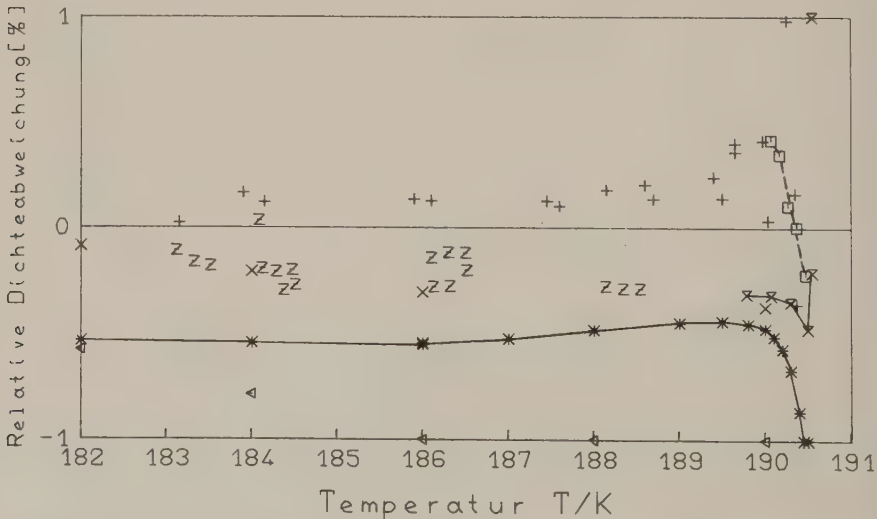


Bild 38: Relative Abweichungen $(\rho_m'' - \rho_b'')/\rho_m''$ der ausgewählten Literaturdaten und der gemessenen Taudichten ρ_m'' im kritischen Gebiet von Methan von den nach Gleichung (6.4) berechneten Werten ρ_b'' . (* diese Arbeit (1); z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); x Jansoon et al. (6); □ Verbeke (7); x Bloomer, Parent (13); ◀ IUPAC-Gl. (14); ◀ Ideales Gas (15); x Hestermans, White (16); > Jones, Katz (17)).

Zur Kontrolle des verwendeten Thermometers ist neben der Kalibrierung am Tripelpunkt des Wassers auch der Tripelpunkt des Methans gemessen worden. Dazu wurde die Meßzelle unter die Tripelpunkttemperatur abgekühlt, so daß das Fluid in der Meßzelle erstarrte, und dann langsam wieder erwärmt. Aus mehrfach wiederholten Versuchen ließ sich klar auf einen Wendepunkt in der Aufheizkurve bei $90,685 \text{ K} \pm 1 \text{ mK}$ schließen; die Haltepunkte lagen, aufgrund der zum Schmelzen benötigten Temperaturdifferenz, 2 bis 6 mK höher. Analog zur diskutierten Meßunsicherheit des Thermometers läßt sich damit die Temperatur des Tripelpunktes mit $90,685 \text{ K} \pm 3 \text{ mK}$ angeben. Neuere spezielle Messungen der Tripelpunkttemperatur [87, 88, 89, 90] legen diesen Wert übereinstimmend mit $T_{\text{tr}} = 90,685 \text{ K} \pm 1 \text{ mK}$ fest. Daraus folgt, daß die Temperaturmessung im gesamten Bereich als zuverlässig anzusehen ist.

Sowohl zur Kontrolle der Druckmessung als auch zur Prüfung der Reinheit des verwendeten Methans kann der Dampfdruck am Tripelpunkt dienen. Aus den eigenen Meßwerten bzw. aus der später diskutierten neuen Dampfdruckgleichung ergibt sich ein Wert von $p_{\text{tr}} = 116,91 \text{ mbar}$. Eine Übersicht über die bisher veröffentlichten Messungen des Tripeldruckes wird von Angus et al. [3] gegeben; hier werden je zweimal die Drücke 116,8 mbar und 116,9 mbar und dreimal 117,0 mbar genannt. Diese Werte stimmen sehr gut mit dem eigenen Ergebnis überein. Mit Ausnahme eines Autors wird die zugehörige Tripelpunkttemperatur mit 90,68 K angegeben.

Die Reinheit des zur Messung verwendeten Methans beträgt laut Angabe des Herstellers $\geq 99,9995 \text{ mol } \%$. Wenn die eingangs bereits genannten Analysenwerte eingehalten werden, sind die Änderungen des Dampfdrucks aufgrund der Verunreinigungen vernachlässigbar gering (vgl. Beispiel weiter unten). Um die Reinheit des gelieferten Meßgases zusätzlich zu kontrollieren, wurden vor Beginn einiger Meßreihen Testversuche durchgeführt. Hierbei sind die Meßzelle und die Referenzzelle neu gefüllt worden, bis in beiden Zellen siedende Flüssigkeit vorlag. Nachdem sich thermisches Gleichgewicht eingestellt hatte, zeigte der Differenzdruckgeber zwischen den beiden Zellen - nach der

Korrektur des hydrostatischen Drucks - einen konstanten Wert von z.B. 0,00 mbar an. Die Dampfphasen in der Meßzelle bzw. in der Referenzzelle wurden nun mehrfach abgesaugt, wobei zwischenzeitlich jedoch jeweils wieder thermisches Gleichgewicht abgewartet wurde. Aufgrund der aufgetretenen Änderungen der Druckdifferenz ließ sich schließen, wie stark Verunreinigungen den Dampfdruck beeinflussten. In Abhängigkeit von der Siedetemperatur und in Abhängigkeit von der jeweiligen Füllstandshöhe wurden bei höheren Temperaturen Druckdifferenzen bis zu 1 mbar festgestellt. Diese Druckdifferenzen werden fast ausschließlich durch die geringen Verunreinigungen des Meßgases selbst verursacht; je nach der Höhe des Flüssigkeitsspiegels und der Größe des Dampfraumvolumens ergeben sich aufgrund der Verunreinigungen unterschiedliche Partialdrücke. Im vorliegenden Fall wurden mit abnehmender Füllhöhe abnehmende Dampfdrücke gemessen, was erwartungsgemäß auf Stickstoff als Hauptverunreinigung schließen läßt. Die festgestellten Druckdifferenzen sind zwar größer als sich aus den analysierten Verunreinigungen vorausberechnen bzw. abschätzen läßt, ihr Einfluß auf den Dampfdruck - und damit auch auf die Taudichte - ist aber dennoch zumeist deutlich geringer als die angegebene Meßunsicherheit. Aufgrund der geringen Verunreinigungen kann somit dieser Einfluß bei der Fehlerrechnung (vgl. Abschnitt 5.4) hier zumindest noch näherungsweise unberücksichtigt bleiben. Andererseits zeigen die Versuche jedoch klar, daß größere Verunreinigungen zwangsläufig Fehler zur Folge haben müssen (vgl. weiter unten). Um im vorliegenden Fall zusätzliche Verunreinigungen zu vermeiden (z.B. durch eindringende Luft bei $p < 1$ bar), wurde vorbeugend gelegentlich die Dampfphase abgezogen.

Weiterhin wurden die örtlichen Temperaturgradienten in der Meßzelle untersucht. Dazu ist die Referenzzelle zur Hälfte und die Meßzelle nur etwa 5 mm mit Flüssigkeit gefüllt worden. Der Differenzdruckgeber zwischen den beiden Zellen wirkt jetzt als sehr empfindliches Dampfdruckthermometer (vgl. Tabelle A4; z.B. 0,47 mbar/mK bei 150 K). Solange der Wärmeschutzschirm - wie vorgesehen - nur geringfügig unterkühlt ist, liegen die Temperaturgradienten in der Meßzelle deutlich unter ± 1 mK. Erst bei stärkeren Unterkühlungen des gesamten Wärmeschutzschirms von etwa 2 - 3 K und in Verbindung mit zu geringen

Isolationsvakuen von ca. $> 5 \cdot 10^{-4}$ mbar wurden Temperaturgradienten zwischen Meßzellenplatte und Zylinderboden bis zu einigen mK festgestellt. Da die Unterkühlung des Schirms während der meisten Messungen im Mittel unter 0,5 K lag, kann von einem Temperaturgradienten in der Meßzelle ausgegangen werden, der zumeist deutlich geringer als 1 mK war und der bei der Fehlerrechnung berücksichtigt wurde. Lediglich bei einigen der ersten Meßreihen sind Unterkühlungen der Meßzelle bis zu maximal 2 mK möglich. Die Werte der ersten Meßreihen wurden deshalb zum Teil nicht zur Auswertung benutzt; für die verbleibenden Meßwerte sowohl des Dampfdrucks als auch der Sättigungsdichte gilt die Fehlerrechnung unverändert. Fehler aufgrund von Temperaturgradienten können somit ebenfalls ausgeschlossen werden.

Infolge einer nicht unmittelbar behobenen Undichtigkeit in den Kühlkanälen, die hier aber nicht näher diskutiert werden soll, verbunden mit einem schlechteren Isolationsvakuum waren die zeitlichen Temperaturschwankungen der Meßzelle bei einigen Messungen größer als ± 1 mK. Da der zeitliche Mittelwert sowohl des Dampfdrucks als auch der Dichte davon jedoch unbeeinflusst bleibt, tritt nur eine zusätzliche Ablesungsunsicherheit auf. Auch dieser zusätzliche Fehler führt jedoch zu keiner nennenswerten Änderung der Fehlerrechnung; er erklärt lediglich die vereinzelt auftretenden größeren Streuungen der Meßwerte.

Abschließend sei hier vorab vermerkt, daß sowohl die weiter unten ermittelten kritischen Daten als auch die Konsistenz der Sättigungsdichten die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse bestätigen.

Aus diesen diskutierten Gründen sowie aus weiteren hier nicht besprochenen Prüfungsergebnissen kann nur gefolgert werden, daß die Meßanlage zuverlässig arbeitet. Deshalb müssen im folgenden die Meßergebnisse der übrigen Autoren näher erörtert werden.

Prydz und Goodwin [67] geben die Meßunsicherheit der Temperatur mit ± 6 mK bei 90 K sowie ± 16 mK bei 190 K und die des

Drucks mit $\pm 0,4\text{‰}$ bzw. $\pm 0,2$ mbar an. Die Reinheit des verwendeten Methans wird mit 99,99 mol % angegeben. In einer späteren Veröffentlichung [76] zur Dichtemessung an Methan wird dieser Wert jedoch aufgrund einer eigenen Analyse auf 99,97 % korrigiert. Unklar bleibt hier jedoch, ob es sich um mol % oder um Massen % handelt. Betrachtet man zur überschlagsmäßigen Abschätzung des Einflusses dieser Verunreinigungen hier lediglich einmal den mittleren Wert des angegebenen Stickstoffanteils von 120 - 175 ppm mit $\epsilon_{N_2} \approx 150$ ppm entsprechend $\psi_{N_2} \approx 85$ vpm, so folgt nach dem Raoult'schen bzw. Henry'schen Gesetz für kleine Verunreinigungen näherungsweise für den Gesamtdruck p_s bzw. für die Druckerhöhung Δp_s :

$$p_s = (1 - \psi'_{N_2}) \cdot p_{s,CH_4} + \psi'_{N_2} \cdot H_{N_2(CH_4)}^{(p_s)}$$

$$\frac{\Delta p_s}{p_{s,CH_4}} = 0,085 \text{‰} \cdot \left(\frac{H_{N_2(CH_4)}^{(p_s)} (T_s)}{p_{s,CH_4} (T_s)} - 1 \right)$$

$$(\text{mit: } H_{N_2(CH_4)}^{(p_s)} = \text{Henry-Konstante [z.B. 91]})$$

Die daraus berechneten Druckerhöhungen entsprechen im gesamten Bereich fast exakt den vorliegenden Abweichungen (Beispiel: $H_{N_2(CH_4)}^{(p_s)} (100 \text{ K}) = 14 \text{ bar} \rightarrow \Delta p_s/p_s = + 3,4\text{‰}$; bei 120 K: $+ 1,4\text{‰}$; bei 140 K: $+ 0,74\text{‰}$; bei 160 K: $+ 0,44\text{‰}$; bei 180 K: $+ 0,28\text{‰}$). Deshalb muß gefolgert werden, daß die von Prydz und Goodwin gemessenen Dampfdrücke systematisch zu hoch liegen.

Gammon und Douslin [70] geben die Meßunsicherheit der Temperatur mit 'to the nearest 1 mK' an und die Reproduzierbarkeit der Druckmessung mit $\pm 0,3$ mbar. Die Reinheit der Probe wird mit 99,995 mol % angegeben. Die Autoren berichten über eine ungeklärte Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Füllhöhe X_1 , als deren Ursache sie Verunreinigungen, Temperaturgradienten oder Kapillarkondensation vermuten. Die Meßwerte werden deshalb auf die Höhe der vollständig gefüllten Meßzelle $X_1 = 1$ extrapoliert. Sie vermerken dazu sinngemäß: 'The vapor pressure variation was a linear function of X_1 for $0,005 \leq X_1 \leq 0,7$; extrapolation of values $X_1 = 1$ gave pressures which agreed with that saturated vapor pressures reported by Prydz and Goodwin' [67]. Nimmt man jedoch an, daß die Abweichungen durch Verun-

reinigungen verursacht wurden, was wahrscheinlich ist, und rechnet deshalb die Daten - wie angegeben - auf eine Füllhöhe von $X_1 = 0$ zurück, so ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den eigenen Meßergebnissen (Beispiel: Bei 113 K: $- 2,1\%$; bei 126 K: $- 1,7\%$; bei 166 K: $- 0,7\%$; bei 187 K: $- 0,5\%$). Dies könnte daher auch eine weitere Bestätigung der eigenen Daten bedeuten.

Pope [72] gibt die Meßunsicherheit der Temperatur mit ± 10 mK und die des Drucks mit $\pm 0,1\%$ an. Die Reinheit der Probe wird mit 99,995 % angegeben. Diese Meßreihe soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Cutler und Morrison [74] geben die Meßunsicherheit der Temperatur mit einigen mK und die Reproduzierbarkeit des Drucks mit $\pm 0,05$ Torr an. Die Reinheit der Probe wird mit 99,98 mol % angegeben. Auch diese Meßreihe soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Armstrong et al. [73] geben die Meßunsicherheit der Temperatur mit ± 5 mK bei 90 K sowie ± 10 mK bei 110 K und die Ablesunsicherheit ihres Quecksilbermanometers mit 0,1 Torr an. Das verwendete Methan wurde selbst solange destilliert, bis der Einfluß der Verunreinigungen auf den Dampfdruck kleiner als 0,1 mm Hg war. Aufgrund des Berichts erhält man den Eindruck, daß es sich um eine sorgfältige Arbeit handelt. Die Tripelpunkttemperatur wurde mit $T_{tr} = 90,660$ K und der Tripelpunkt-
druck mit $p_{tr} = 116,66$ mbar ermittelt; die zu niedrige Temperaturmessung kann aufgrund des Meßverfahrens und des Meßaufbaus verursacht worden sein. Die Übereinstimmung dieser Daten [73, 3] mit den eigenen Ergebnissen liegt deutlich innerhalb der Meßunsicherheiten.

Olson [71] gibt die Stabilität seiner Temperaturregelung mit $\pm 1,5$ mK und die Unsicherheit seiner Dampfdrücke mit $\pm 0,4\%$ bzw. ± 7 mbar an. Die Reinheit des Methans wird mit 99,99 mol % angegeben. Es wurden dieser Arbeit nur die Daten entnommen, die eindeutig als Meßwerte erkennbar waren. Die Meßergebnisse

stimmen selbst unter Berücksichtigung von Verunreinigungen innerhalb der angegebenen Genauigkeit mit den eigenen Ergebnissen überein.

Jansoone et al. [68] geben die Meßunsicherheit der Temperatur mit ± 3 mK und die des Drucks mit ± 10 mbar (ca. $\pm 0,2\%$) an. Die Reinheit des Methans wird mit 99,99 % angegeben. Da die Temperaturen aufgrund eines Hinweises in einer späteren Arbeit [69] um + 20 mK korrigiert werden mußten, liegen diese Daten um rund 1 % unter den eigenen Ergebnissen.

Abschließend soll noch ein Hinweis von Haynes et al. [32] wiedergegeben werden. Während der von ihnen durchgeführten Siededichtenmessungen an Methan im Bereich von 105 K bis 160 K wurden zum Test auch - unveröffentlichte - Dampfdrücke gemessen. Sie bemerken dazu: 'In general, the vapor pressures for methane have been consistently lower than those of Prydz and Goodwin [67]'. This pressure difference corresponds to a temperature difference of 0,01 - 0,02 K'. Dies bedeutet 1 - 2 % bei 105 K und 0,4 - 0,8 % bei 160 K. Zumindest im oberen Temperaturbereich könnte dies eine Übereinstimmung mit den eigenen Meßdaten bedeuten.

Aufgrund dieses Vergleiches der eigenen Daten mit den Meßreihen anderer Autoren kann ebenso wie aufgrund der erneuten Prüfung der Meßanlage zusammenfassend nur gefolgert werden, daß die eigenen Meßergebnisse zuverlässig sind.

Diskussion der Siededichtenmeßwerte

Die Abweichungen der eigenen Meßergebnisse von den Meßreihen sieben anderer Autoren sowie von zwei weiteren Meßreihen im kritischen Gebiet zeigt Bild 35 und 36. Die Meßunsicherheit der eigenen Daten beträgt mit Ausnahme des kritischen Gebiets $\pm 0,2\%$; die Reproduzierbarkeit liegt im allgemeinen erheblich niedriger. Die berechneten Fehlergrenzen sind teilweise eingezeichnet.

Wie zu sehen ist, liegen die eigenen Daten systematisch zumeist um wenige 0,1 % bis zu max. 1 % niedriger als die übrigen Meß-

reihen. Im Gegensatz zur eigenen Meßunsicherheit beträgt die Meßunsicherheit aller übrigen Autoren $\pm 1\%$ und mehr. Innerhalb dieser zulässigen Fehlergrenzen stimmen die Ergebnisse damit überein. Aufgrund der festgestellten systematischen Abweichungen wurden dennoch alle Fehlermöglichkeiten erneut geprüft. Durch die Art des verwendeten Dichtemeßverfahrens können aber nur wenige Fehlerquellen systematische Fehler verursachen; die meisten Fehlerquellen hingegen werden kompensiert oder sie würden Streuungen verursachen. Ein Anlagenfehler konnte nicht festgestellt werden.

Auch hier werden daher im folgenden die Meßergebnisse der anderen Autoren näher diskutiert.

Wie bei den Dampfdruckmessungen so stammen auch hier die Standardmessungen von Goodwin und Prydz [76]. Die Unsicherheit der Dichte wird mit 'at most 1 %' angegeben und die Reinheit des verwendeten Methans mit 99,97 %. Als Meßzelle wurde ein Pyknometer mit einem Volumen von 26 cm³ verwendet. Die Siededichten wurden durch Extrapolation der homogenen Flüssigkeitsdichten auf die selbst vermessene Dampfdruckkurve [67] ermittelt. Aufgrund des Extrapolationsfehlers - insbesondere bei höheren Temperaturen - und der wahrscheinlich systematisch zu hohen Dampfdruckmeßwerte sowie aufgrund der genannten Verunreinigungen muß die Unsicherheit der angegebenen Siededichten größer als $\pm 1\%$ sein. Ein systematischer Meßfehler innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen ist daher nicht auszuschließen.

Als sehr zuverlässig werden die Messungen von Mc Clune [24] eingeschätzt. Die insgesamt sehr einfach aufgebaute Anlage wurde konsequent den Erfordernissen angepaßt. Als Dichtemeßverfahren dient von 93 - 111 K die Auftriebsmethode mit einem Senkkörper aus Quarzglas ($V \approx 23 \text{ cm}^3$) und von 111 - 123 K ein Agar-Schwinger (vgl. Kapitel 2 f). Die Meßunsicherheit der Temperatur wird mit $\pm 100 \text{ mK}$ (entsprechend einem Dichtefehler von $\pm 0,04 \%$), die Unsicherheit der Dichte mit $\pm 1\%$ und deren Reproduzierbarkeit mit $\pm 0,4\%$ angegeben. Die Reinheit der Probe betrug laut Analyse 99,97 mol %, wobei der Rest Stickstoff war. Über

das Exzeßvolumen [z.B. 92] läßt sich abschätzen, daß der Einfluß dieser Verunreinigungen auf die Dichte unter $\pm 0,1\text{‰}$ liegt und somit vernachlässigbar klein ist. Die Abweichungen der Meßergebnisse von den eigenen Meßwerten sind mit $+ 0,4\text{‰}$ unter Berücksichtigung der angegebenen Meßunsicherheit gering. Lediglich der letzte mit dem Agar-Schwinger gemessene Wert bei 123 K weicht etwas stärker ab. Bemerkenswert ist aber auch, daß beide Meßreihen fast exakt die gleiche Tendenz aufweisen.

Haynes et al. [32] verwendeten zur Dichtemessung ebenfalls die Auftriebsmethode. Als Senkkörper diente ein kleiner Permanentmagnet mit einem Volumen von nur $0,13\text{ cm}^3$, der über elektromagnetische Kräfte ins Gleichgewicht gebracht wurde. Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung wird mit $\pm 10\text{ mK}$ bei 110 K sowie $\pm 30\text{ mK}$ bei 300 K und die Unsicherheit der ermittelten Dichten mit $\pm 1\text{‰}$ angegeben bei einer Standardabweichung von $0,2\text{‰}$ und einem systematischen Fehler von $0,5\text{‰}$. Die Reinheit der Probe geben die Autoren mit 99,99 mol % an. Mit Ausnahme eines Wertes bei 160 K liegen die Daten systematisch um $0,8\text{‰}$ höher als die eigenen Ergebnisse; die Tendenz stimmt jedoch auch hier überein. Aufgrund des schwierigen Meßverfahrens und insbesondere aufgrund des sehr kleinen Senkkörpers sind systematische Fehler weit eher möglich als beim eigenen Meßverfahren; um dort die systematischen Fehler unter 1‰ zu reduzieren, ist bereits eine sehr sorgfältige Meßdurchführung notwendig.

Gammon und Douslin [70] geben die Unsicherheit ihrer Dichten mit $\pm 3\text{‰}$ bzw. einigen % im kritischen Gebiet und die Reinheit ihrer Probe mit 99,995 mol % an. Teilweise wurden die Meßergebnisse von Goodwin und Prydz [76] als Referenzwerte benutzt. Wegen der Meßunsicherheit von $\pm 3\text{‰}$ werden die Daten hier nicht näher diskutiert.

Die drei weiteren Meßreihen von Goodwin [77], Olson [71] sowie Rodosevich und Miller [78] besitzen nur beschränkte Aussagekraft, da in allen drei Fällen die Meßergebnisse von Goodwin und Prydz [76] als Referenzwerte benutzt wurden. Rodosevich und Miller verwendeten diese Daten zum Kalibrieren

ihres Meßgerätes, Olson und Goodwin hingegen messen nicht direkt die Dichten, sondern die Brechungsindizes bzw. die Dielektrizitätskonstanten und berechnen erst mit Hilfe der obigen Daten die Siededichten. Bemerkenswert hierzu ist der ähnliche Verlauf der von Olson bestimmten Dichten im Vergleich zu den eigenen Meßergebnissen.

Da die Meßergebnisse von Jansoone et al. [68] und Verbeke [79] ausschließlich im kritischen Gebiet liegen, werden sie weiter unten diskutiert.

Zusammenfassend ist somit festzustellen, daß die eigenen Ergebnisse mit den Messungen anderer Autoren innerhalb der dazu angegebenen Meßunsicherheit übereinstimmen. Die Diskussion hat gezeigt, daß die eigenen Daten, entgegen einer ersten augenscheinlichen Möglichkeit eines systematischen Fehlers, als zuverlässig anzusehen sind.

Diskussion der Taudichten

Der Vergleich der gemessenen Taudichten mit den Meßreihen anderer Autoren ist in Bild 37 und 38 zu sehen. Die Meßunsicherheit der eigenen Daten beträgt mit Ausnahme des kritischen Gebiets $\leq \pm 0,3\%$ bzw. $\leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$; die Reproduzierbarkeit liegt zu meist erheblich niedriger. Die berechneten Fehlergrenzen sind teilweise im Diagramm eingezeichnet. Wahrscheinlich ist es mit diesen Messungen erstmals gelungen, auch die schwierig zu ermittelnden Taudichten eines Stoffes nicht nur in begrenzten Bereichen, sondern längs der gesamten Phasengrenze mit hoher Genauigkeit zu vermessen. Obwohl die Meßgrenze mit 1 kg/m^3 festgelegt wurde, sind auch noch die geringeren Dichten bis zu $0,25 \text{ kg/m}^3$ am Tripelpunkt gemessen worden. Zur Reduzierung der Meßunsicherheit bei niedrigen Dichten auf wenige $\pm 0,001 \text{ kg/m}^3$ wurden hier für jeden angegebenen Meßwert rund 20 Senkkörperwechsel durchgeführt. Um die verbliebene Streuung der Meßwerte aufzuzeigen, sind im unteren Dichtebereich nacheinander jeweils zwei bzw. drei Meßwerte bestimmt worden. Als zusätzliche Kontrolle wurde hier außerdem die Meßzelle mehrfach zwischenzeitlich evakuiert und die Massendifferenz der Senkkörper im Vakuum überprüft.

Im folgenden werden die eigenen Meßergebnisse mit den Ergebnissen der anderen Autoren verglichen.

Mit Ausnahme der Daten des kritischen Gebiets von Jansoone et al. [68] und Verbeke [79], die weiter unten diskutiert werden, liegen im oberen Bereich von ca. 165 K bis T_c drei Meßreihen vor. Dies sind aus gemessenen Dielektrizitätskonstanten berechnete Dichten von Goodwin [77], aus gemessenen Brechungsindizes berechnete Dichten von Olson [71] sowie durch stufenweises Füllen der Meßzelle ermittelte Dichten von Gammon und Douslin [70]. Diese Daten wurden zusammen mit den Daten bei niedrigeren Temperaturen zur Bestimmung der vorläufigen Taudichtengleichung (6.4) benutzt. Die daraus ermittelte Gleichung lieferte aber mit $\rho_c = 10,45 \text{ mol/dm}^3$ eine deutlich zu hohe kritische Dichte. Gibt man andererseits jedoch die kritische Dichte vor, so liegen statt dessen die Meßwerte systematisch um einige % über der Gleichung. Diese Abweichungen sind in Bild 48 und 49 im nächsten Abschnitt - von einer dort neu aufgestellten Taudichtengleichung - deutlich zu erkennen. Die genannten Meßreihen sind folglich inkonsistent zu den Siededichten, so daß auf einen systematischen Fehler von einigen % geschlossen werden muß. Dies wird auch von Olson selbst angenommen sowie durch die Ergebnisse von Angus et al. [3] bestätigt.

Von Gammon und Douslin [70] werden auch im übrigen Bereich bis 113 K Meßwerte angegeben. Die Genauigkeit wird wie bei den Siededichten mit $\pm 3\%$ beziffert, wobei die Taudichten jedoch bis zu 1% geglättet wurden. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen die Ergebnisse mit den eigenen Messungen größtenteils überein.

Die Meßergebnisse von Bloomer und Parent [80] werden aufgrund der Streuungen hier nicht weiter diskutiert. Das gleiche gilt für die umgerechneten Verdampfungsenthalpien von Hestermans und White [81], da keine Angaben zur Meßunsicherheit vorliegen.

Die Unsicherheit der von Katz und Jones [82] gemessenen Verdampfungsenthalpien wird mit $\pm 1\%$ angegeben. Bei der Umrechnung dieser Werte auf Taudichten mit Hilfe der Gleichung von

Clausius-Clapeyron (6.3) können insbesondere bei tieferen Temperaturen zusätzliche Fehler durch die verwendete Dampfdruckgleichung (6.1) verursacht werden. Innerhalb der angegebenen Meßunsicherheit stimmen auch diese Ergebnisse mit den eigenen Messungen weitgehend überein.

Um einen weiteren Vergleich der Meßwerte durchführen zu können, wurden zusätzlich die von Angus et al. [3] mit einer Zustandsgleichung berechneten Taudichten in den Datensatz aufgenommen. Zur Aufstellung dieser Zustandsgleichung sind keine Meßwerte der Phasengrenzkurve verwendet worden; die angegebenen Taudichten wurden von den Autoren mit Hilfe des Maxwell-Kriteriums aus der Zustandsgleichung berechnet. In Bild 37 ist zu sehen, daß die Differenzen zwischen diesen Daten und den eigenen Meßergebnissen erstaunlich gering sind.

Zur Prüfung der gemessenen Taudichten im unteren Dichtebereich wurden außerdem mit Hilfe der selbst gemessenen Dampfdrücke die 2. Virialkoeffizienten von T_{tr} bis 160 K berechnet. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Taudichten hierfür weniger gut geeignet sind als Dichten des homogenen Gasgebietes, die von der Phasengrenze weiter entfernt liegen. Die ermittelten Werte sind mit den von Angus et al. [3] ab 95 K angegebenen Koeffizienten verglichen worden. Oberhalb der normalen Siedetemperatur von 111,6 K betragen die Abweichungen nur wenige mol/cm³ bzw. $< \pm 1 \%$; ebenso wie fast alle anderen von Angus zum Vergleich angeführten Virialkoeffizienten anderer Autoren liegen auch die hier ermittelten Werte systematisch niedriger. Unterhalb der normalen Siedetemperatur sind keine Vergleichsdaten anderer Autoren mehr vorhanden. Die eigenen Ergebnisse weichen hier zunehmend stärker, bis zu rund - 10 % bei einem 2. Virialkoeffizienten von ca. - 550 mol/cm³ am Tripelpunkt, von den Angus'schen Daten ab. Trotz der etwas größeren Unterschiede bei niedrigen Temperaturen werden diese Abweichungen als gering erachtet.

Um die Differenz der Dichten des realen Stoffes zu den Dichten des idealen Gases aufzuzeigen, sind in der Nähe des Tripelpunktes 6 Taudichten über die Zustandsgleichung des idealen

Gases berechnet worden. Da diese Daten mit den Dampfdrücken aus Gleichung (6.1) bestimmt wurden, liegen die in Bild 31 eingezeichneten Werte um ca. 3 - 5 ‰ zu hoch.

Zusammenfassend ist damit auch hier festzustellen, daß die eigenen Daten mit den Meßergebnissen anderer Autoren innerhalb der dazu angegebenen Meßunsicherheit übereinstimmen. Die Diskussion hat insbesondere gezeigt, daß auch die Taudichtenmeßwerte zuverlässig sind.

Diskussion des mittleren Durchmessers und des kritischen Gebiets

In der Literatur wird häufig die Größe des mittleren Durchmessers $\bar{\rho} = (\rho' + \rho'')/2$ verwendet. Da in dieser Arbeit die Siededichten ρ' und die Taudichten ρ'' bei exakt denselben Temperaturen und auch längs der gesamten Phasengrenzkurve gemessen wurden, läßt sich der mittlere Durchmesser hieraus einfach und genau ermitteln. In Bild 39 ist die Abweichung des berechneten mittleren Durchmessers von einer Geraden durch die kritische Dichte ρ_c und durch die mittlere Dichte am Tripelpunkt $\bar{\rho}_{tr}$ mit der Gleichung

$$\bar{\rho}/(\text{kg/m}^3) = 283,188 - 0,632295 \cdot T/K \quad (6.5)$$

zu sehen.

Es ist darin deutlich erkennbar, daß der mittlere Durchmesser nur um maximal - 7 ‰ von der Geraden abweicht und weiterhin, daß der mittlere Durchmesser im kritischen Gebiet eine Gerade ist. In Bild 40 ist dies noch einmal vergrößert dargestellt. Zum Vergleich wurde auch der aus den Daten von Verbeke [79] und näherungsweise auch der aus den Daten von Jansoone [68] sowie Gammon und Douslin [70] berechnete mittlere Durchmesser eingetragen.

Zur Übersicht sind die Meßwerte der verschiedenen Autoren auf der Phasengrenzkurve im kritischen Gebiet außerdem in Bild 41 als absolute Größen aufgezeichnet.

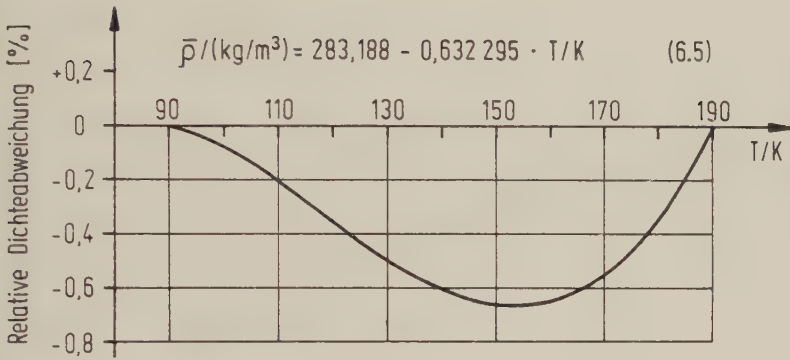


Bild 39: Relative Abweichung $(\bar{\rho}_m - \bar{\rho}_b)/\bar{\rho}_m$ des mittleren Durchmessers $(\rho' + \rho'')/2$ von Methan von den nach Gleichung (6.5) berechneten Werten.

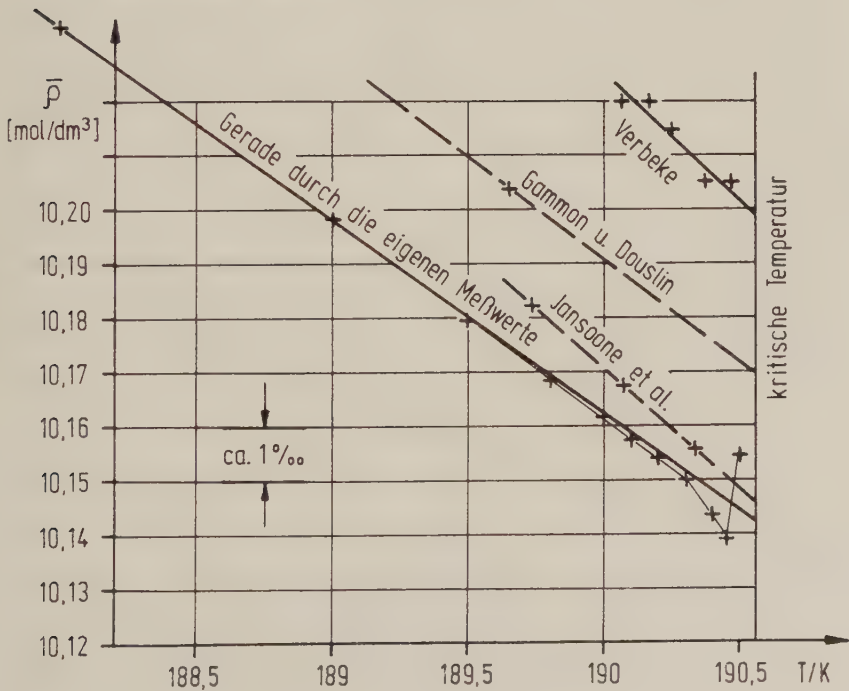


Bild 40: Mittlerer Durchmesser $\bar{\rho} = (\rho'_m + \rho''_m)/2$ von Methan, bestimmt aus den gemessenen Siededichten ρ'_m und Tauidichten ρ''_m .

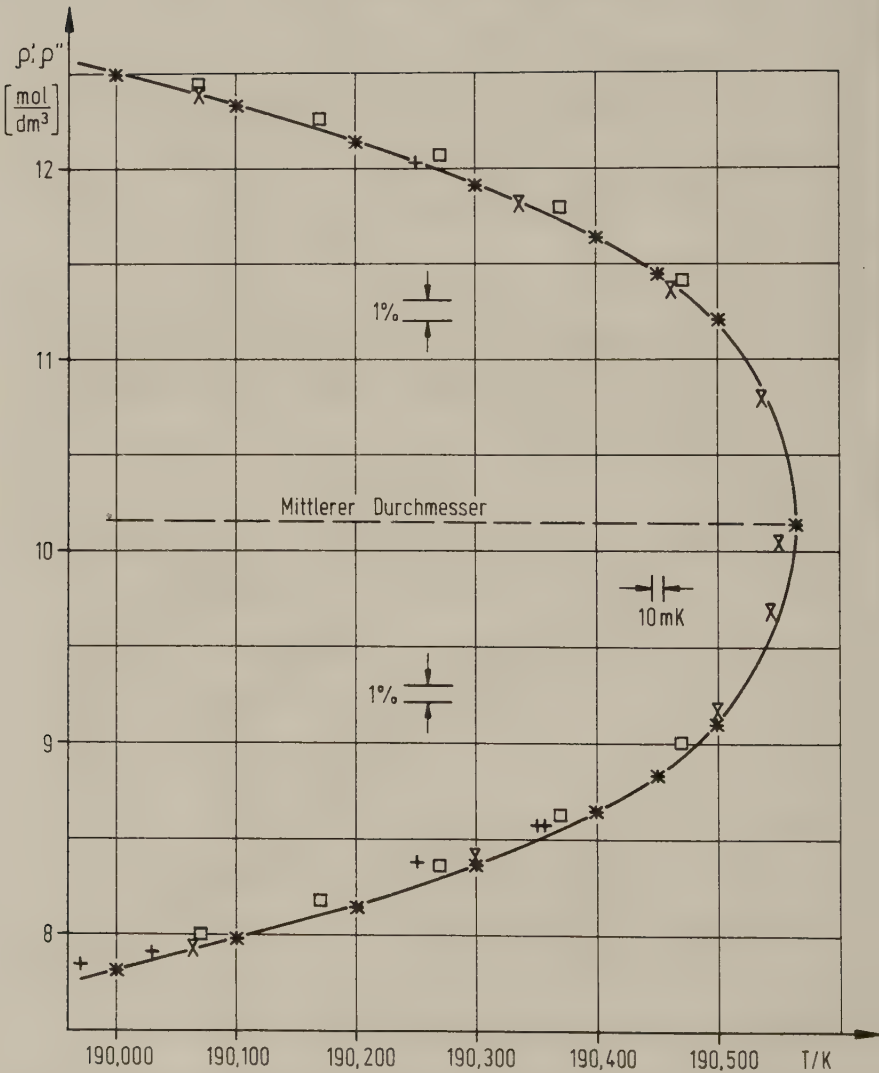


Bild 41: Übersicht über die Siede- und Tauchdichtenmeßwerte von Methan im kritischen Gebiet. (* diese Arbeit (1), + Gammon u. Douslin (4), X Jansoon et al. (6), □ Verbeke (7))

Die Auswertung des mittleren Durchmessers insbesondere im kritischen Gebiet ist sehr aufschlußreich. Zwar läßt sich hiermit nicht die absolute Genauigkeit der eigenen Meßdaten nachweisen, jedoch ist klar erkennbar, daß die Siede- und Taudichten vollständig konsistent zueinander sind. Für Temperaturen bis 190,3 K liegen die Abweichungen zumeist deutlich unter $\pm 0,2 \text{ ‰}$. Selbst extrem dicht unterhalb des kritischen Punktes bei 190,400 K, 190,450 K und 190,500 K, wo die Meßunsicherheit mit bis zu einigen ‰ abgeschätzt wurde, liegen die Abweichungen vom mittleren Durchmesser noch unter $\pm 1 \text{ ‰}$.

Um allein aus den eigenen Meßergebnissen die kritischen Daten von Methan zu ermitteln, wurde, wie in einer früheren Arbeit des Autors [8] bereits beschrieben, durch die Siede- und Taudichtenmeßwerte des kritischen Gebietes von 187 K bis 190,3 K eine Parabel der Form

$$(\rho/\rho_c - 1) = n_1 \cdot (1 - T/T_c)^{\pm} n_2 \cdot (1 - T/T_c)^{\beta} \quad (6.6)$$

gelegt. Die Koeffizienten n_1 , n_2 und ρ_c lassen sich dabei durch Minimieren der Summe der quadrierten gewichteten Fehler berechnen. Gezielt wurden insbesondere aber der Exponent β und die kritische Temperatur T_c solange variiert, bis die Fehlerquadratsumme ein Minimum annahm. Dafür ergab sich dann eine kritische Temperatur von $T_c = 190,564 \text{ K}$, eine kritische Dichte von $\rho_c = 10,1412 \text{ mol/l}$ und ein kritischer Exponent von 0,3588 (mit $n_1 = 0,677752$ und $n_2 = 1,864224$). In Bild 42 und 43 sind die Abweichungen der angepaßten und auch der nicht angepaßten Meßwerte ab 182 K von dieser Gleichung (6.6) zu sehen. Den Bildern ist zu entnehmen, daß auch die Abweichung der nicht angepaßten Meßwerte nur gering ist. Die Meßwerte mit $T \geq 190,4 \text{ K}$ sind aufgrund der abgeschätzten Meßunsicherheit sowie der Abweichungen vom mittleren Durchmesser (vgl. Bild 40) nicht zur Anpassung benutzt worden. Wie die Bilder zeigen, liegen deren Abweichungen dennoch deutlich innerhalb der in Abschnitt 5.4 abgeschätzten Meßunsicherheit. Während sich die Siededichten mit der gewähl-

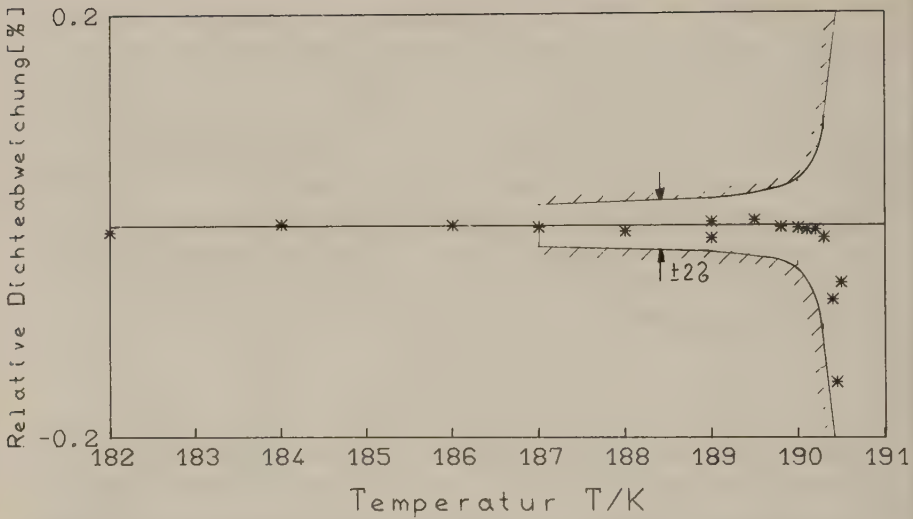


Bild 42: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_b)/\rho'_m$ der selbst vermessenen Siededichten ρ'_m im kritischen Gebiet von Methan von den berechneten Werten ρ'_b nach Gleichung (6.6).

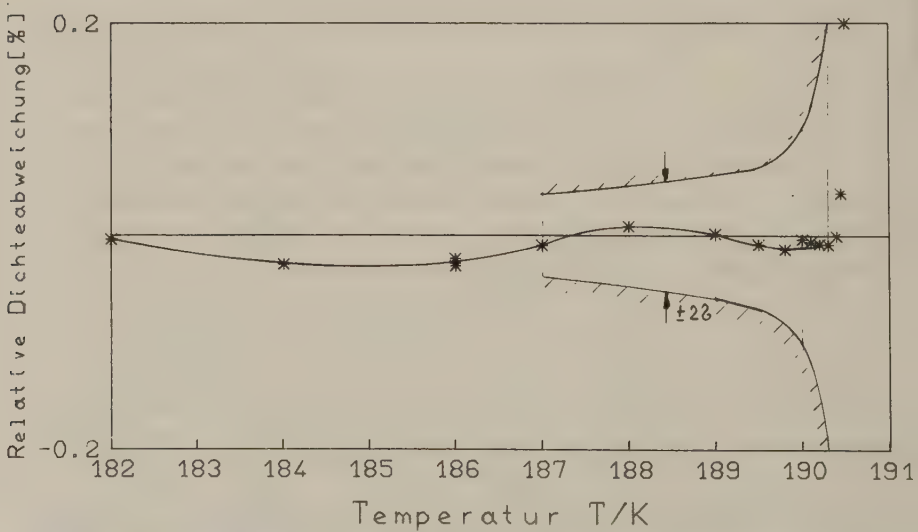


Bild 43: Relative Abweichungen $(\rho''_m - \rho''_b)/\rho''_m$ der selbst vermessenen Taudichten ρ''_m im kritischen Gebiet von Methan von den berechneten Werten ρ''_b nach Gleichung (6.6).

ten Gleichungsform einwandfrei wiedergeben lassen, schwingen hingegen die Taudichten leicht um den Mittelwert.

Die Variation der Anzahl und der Lage der zur Anpassung verwendeten Daten aus dem Bereich von 186 K bis 190,500 K beeinflußt dieses genannte Ergebnis außerordentlich wenig. Bei über zehn gerechneten Varianten lagen die ermittelten kritischen Temperaturen zwischen 190,558 K und 190,567 K. Die Änderung der kritischen Dichte war mit $\rho_c = 10,1412 \text{ mol/dm}^3 \begin{smallmatrix} +0 \\ -0,0031 \end{smallmatrix}$ in Übereinstimmung mit Bild 40 erwartungsgemäß besonders gering.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der kritischen Dichte ist die Verlängerung der Geraden des mittleren Durchmessers bis zur kritischen Temperatur, wobei die genaue Lage dieser Temperatur nur einen geringen Einfluß besitzt. Dieser Weg führt eindeutig zu dem Ergebnis $\rho_c = (10,141 \pm 0,001) \text{ mol/dm}^3$. Aufgrund beider Ergebnisse wird deshalb als kritische Dichte $\rho_c = 10,141 \text{ mol/dm}^3$ festgelegt. Wenn der mittlere Durchmesser, wie aus Bild 39 und 40 eindeutig hervorgeht, im kritischen Gebiet eine Gerade ist und nicht dicht vor dem kritischen Punkt noch stark nach unten gekrümmt verläuft, so liegt die Unsicherheit des genannten Wertes bei wenigen $\pm 0,1 \%$.

Im Gegensatz zur kritischen Dichte, die sich gut mit einer Parabel durch die Meßwerte des kritischen Gebietes bestimmen läßt, liegt die so ermittelte kritische Temperatur eher geringfügig zu hoch, da die angesetzten Parabeln zu spitz zulaufen. Dies folgt aus Rechnungen, in denen schrittweise die Meßwerte des kritischen Gebietes unberücksichtigt bleiben. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur wurden deshalb optimierte Siede- bzw. Taudichtengleichungen (vgl. Abschnitt 6.5) an alle Meßwerte der Phasengrenzkurve angepaßt, wobei ρ_c sich ebenfalls aus der Anpassung ergab und bei denen T_c von 190,555 K bis 190,562 K variiert wurde. Die Siededichtengleichung lieferte dabei für steigende kritische Temperaturen fallende kritische Dichten; bei der Taudichtengleichung war es umgekehrt. Für $T_c = 190,557 \text{ K}$ lieferten beide Gleichungen dieselbe kritische Dichte, die zudem identisch mit der bereits oben bestimmten

kritischen Dichte war. Als kritische Temperatur wird deshalb $T_c = 190,557 \text{ K}$ festgelegt. Die Unsicherheit dieser Angabe läßt sich aus den vorangegangenen Überlegungen mit hoher Wahrscheinlichkeit mit $< \pm 15 \text{ mK}$ abschätzen.

Ergänzend zu diesen Werten sei hier bereits auch der kritische Druck mit $p_c = 46,000 \text{ bar}$ angegeben; er wird im nächsten Abschnitt über eine neu aufgestellte Dampfdruckgleichung bestimmt.

Zum Vergleich dieser ermittelten kritischen Daten mit den in der Literatur veröffentlichten Werten aus den letzten 30 Jahren wird die von Angus et al. [3] zusammengestellte Übersicht hier tabelliert wiedergegeben, ergänzt um die von Olson [71] angegebene kritische Dichte und die eigenen Ergebnisse.

Tabelle 5: Kritische Werte von Methan [aus 3]					
	Autoren	Jahr	T_c/K (ITS 68)	p_c/bar	$\rho_c/(\text{mol}/\text{dm}^3)$
Experimentelle Arbeiten	Bloomer and Parent [80]	1953	190,58	46,072	10,129
	Vennix	1966	190,8	46,265	10,129
	Grigor and Steele	1968	190,6	46,2	10,135
	Ricci and Scafe	1969	190,55	-	10,347
	Jansoone et al. [68]	1970	190,550	45,947	10,1475
	Goodwin [77]	1972	190,53	-	10,20
	Gielen et al. [69]	1973	190,555	45,955	9,9475
	Olson [71]	1975	-	-	10,16
	Diese Arbeit	1983	190,557	46,000	10,141
Theoretische Untersuchungen	Tester	1961	190,09	46,41	10,1290
	Kudchadker et al.	1968	190,582	46,042	10,0979
	Zugaruchenko and Zhur.	1970	190,55	46,41	10,1166
	Bender	1970	190,77	46,27	10,0979
	Tanashita et al.	1973	190,65	46,407	10,1288
	Goodwin [66]	1974	190,555	45,988	10,0
	Mc Carty	1974	190,555	45,988	10,23
	Angus et al. [3]	1976	190,555	45,950	10,1095

Wie in der Tabelle 5 zu sehen ist, liegt die allein aus den eigenen Daten ermittelte kritische Temperatur nur um 2 mK höher als der in den letzten Jahren zumeist genannte Wert $T_c = 190,555$ K; verglichen mit den Differenzen der aufgelisteten Werte untereinander ist dies eine äußerst geringe Abweichung. Obwohl die Differenz zum bisherigen Literaturwert nicht signifikant ist, wird für die vorliegende Arbeit der hier ermittelte Wert beibehalten, da er am besten die konsistente Wiedergabe der Meßergebnisse erlaubt. Die geplanten weiteren Untersuchungen des kritischen Gebiets werden zeigen, ob sich dieser Wert noch genauer festlegen läßt.

Die aus den eigenen Meßwerten ermittelte kritische Dichte liegt etwa in der Mitte der bisher genannten Daten. Die meisten der experimentellen Ergebnisse weichen um weniger als $\pm 2\%$ und die meisten der in theoretischen Arbeiten ermittelten Ergebnisse weichen um weniger als $- 4\%$ von dieser kritischen Dichte ab. Unter Berücksichtigung der nur beschränkten Aussagekraft dieses Vergleiches wird damit der festgelegte Wert bestätigt.

Wie bei der Dichte und der Temperatur liegt auch der kritische Druck in der Mitte der bisher genannten Werte. Bei einem Vergleich der aufgelisteten Werte untereinander ist zusätzlich die angegebene kritische Temperatur zu berücksichtigen, da hierdurch der kritische Druck maßgeblich mit $1,5$ mbar/mK beeinflusst wird. Aus den bereits bei der Diskussion der Dampfdruckmeßwerte erörterten Gründen wird der eigene Wert als zuverlässig angesehen. Seine Unsicherheit liegt, ohne die Einbeziehung der Unsicherheit der kritischen Temperatur, bei $\pm 0,1\%$.

Abgesehen vom kritischen Punkt liegen im übrigen kritischen Gebiet längs der Phasengrenzkurve bis 190 K außer den eigenen Meßergebnissen noch Meßwerte von Gammon und Douslin [70], Verbeke [79] und Jansoone et al. [68] vor. Gammon und Douslin geben für das kritische Gebiet eine Meßunsicherheit bis zu wenigen % an, von Verbeke liegen keine Angaben vor. Diese beiden Meßreihen sollen daher hier nicht weiter diskutiert werden. Von Jansoone

et al. [68] wird die Meßunsicherheit der Dichte im homogenen Gebiet mit $\pm 1\%$ und die Reinheit der Probe mit 99,99 % angegeben. Die Meßunsicherheit der Temperatur geben sie mit ± 3 mK an, wobei allerdings der absolute Wert aufgrund eines Hinweises in einer späteren Veröffentlichung um + 20 mK korrigiert werden mußte. Die Sättigungsdichten wurden von den Autoren durch Extrapolation der gemessenen Isochoren auf die im kritischen Gebiet ebenfalls vermessene Dampfdruckkurve ermittelt. Aufgrund der sehr schleifenden Schnitte sowie der Unsicherheit der zur Extrapolation benutzten Dampfdrücke bzw. Differenzdrücke ist die Unsicherheit der so bestimmten Sättigungsdichten deutlich größer als die für das homogene Gebiet angegebene Unsicherheit von $\pm 1\%$. Zum Vergleich sind in Bild 36, 38 und 41 die Lage der Meßwerte aller Autoren im kritischen Gebiet und in Bild 40 die Lage der mittleren Durchmesser zu sehen. Im nächsten Abschnitt in Bild 47 und 49 sind die Abweichungen der Meßwerte im kritischen Gebiet von neu ermittelten Gleichungen aufgetragen. Es ist darin zu sehen, daß die Meßergebnisse von Jansoone et al. [68] mit den eigenen Ergebnissen zumeist innerhalb von $\pm 2\%$ übereinstimmen, was für das kritische Gebiet eine vergleichsweise nur geringe Differenz der Daten bedeutet.

Als Ergebnis der obigen Diskussion und aufgrund der durchgeführten Vergleiche ist daher auch hier zu folgern, daß die eigenen Meßwerte zuverlässig sind.

Zusammenfassend ist somit aufgrund der ausführlichen Diskussion der Meßergebnisse festzustellen, daß sowohl die gemessenen Siede- und Taudichten als auch die ermittelten Dampfdrücke längs der gesamten Phasengrenzkurve zuverlässig sind.

6.4 Neue Korrelationsgleichungen für die Phasengrenzkurve

Da die bisher verwendeten Korrelationsgleichungen für die Phasengrenzkurve die eigenen als zuverlässig erachteten Daten nicht wiedergeben, werden neue Gleichungen für den Dampfdruck, die Siededichte und die Taudichte bestimmt. Dabei erschien es zweckmäßig, zur Aufstellung der Gleichungen in allen Fällen nur die eigenen Meßwerte zu benutzen. Die neuen Gleichungen wurden mit Hilfe einer von Ewers und Wagner [85, 93] entwickelten evolutionären Optimierungsmethode ermittelt; die Koeffizienten sind dabei durch Minimierung der Summe der quadrierten gewichteten Fehler [z.B. 19, 84, 85] berechnet worden. Als kritische Daten werden die bereits diskutierten Werte $T_c = 190,557 \text{ K}$ und $\rho_c = 10,141 \text{ mol/dm}^3$ festgelegt. Zur Beschreibung der Phasengrenzkurve ergaben sich hieraus die folgenden Korrelationsgleichungen:

Die neue Dampfdruckgleichung:

$$\ln(p/p_c) = (T_c/T) \cdot (n_1 \cdot \tau + n_2 \cdot \tau^{1,5} + n_3 \cdot \tau^2 + n_4 \cdot \tau^{4,5}) \quad (6.7)$$

mit:	$\tau = (1 - T/T_c)$	$n_1 = - 6,034 \ 442$
	$T_c = 190,557 \text{ K}$	$n_2 = 1,404 \ 893$
	$p_c = 46,000 \text{ bar}$	$n_3 = - 0,489 \ 5285$
		$n_4 = - 1,452 \ 750$

Zur Anpassung an die Meßwerte läßt sich die Gleichung so umstellen, daß sich p_c ebenfalls aus der Optimierung ergibt.

Die neue Siededichtengleichung:

$$\ln(\rho'/\rho_c) = n_1 \cdot \tau^{1/6} + n_2 \cdot \tau^{2/6} + n_3 \cdot \tau^{4/6} + n_4 \cdot \tau^{10/6} \quad (6.8)$$

mit:	$\tau = (1 - T/T_c)$	$n_1 = - 0,008 \ 215 \ 228$
	$T_c = 190,557 \text{ K}$	$n_2 = 1,537 \ 071$
	$\rho_c = 10,141 \text{ mol/dm}^3$	$n_3 = - 0,359 \ 140$
	$= 162,692 \text{ kg/m}^3$	$n_4 = 0,065 \ 1247$

Die neue Taudichtengleichung:

$$\ln(\rho''/\rho_c) = n_1 \cdot \tau^{2/6} + n_2 \cdot \tau^{4/6} + n_3 \cdot \tau^{7/6} + n_4 \cdot \tau^{11/6} + n_5 \cdot \tau^{23/6} + n_6 \cdot \tau^{50/6} \quad (6.9)$$

mit: $\tau = (1 - T/T_c)$	$n_1 = -1,490\ 839$
$T_c = 190,557\ K$	$n_2 = -2,170\ 822$
$\rho_c = 10,141\ \text{mol/dm}^3$	$n_3 = -1,949\ 500$
$= 162,692\ \text{kg/m}^3$	$n_4 = -4,652\ 626$
	$n_5 = -15,415\ 990$
	$n_6 = -49,144\ 258$

Neben den bereits diskutierten Zustandsgrößen T_{tr} , T_c und ρ_c ergeben sich die übrigen markanten Zustandspunkte aus den an die Meßwerte angepaßten Gleichungen. Dies sind:

$T_{tr} = 90,685\ K$	$\rho'_{tr} = 28,1406\ \text{mol/dm}^3 = 451,459\ \text{kg/m}^3$
$T_{sn} = 111,656^4\ K$	$\rho'_{sn} = 26,3271\ \text{ " } = 422,365\ \text{ " }$
$T_c = 190,557\ K$	$\rho_c = 10,141\ \text{ " } = 162,692\ \text{ " }$
	$\rho''_{sn} = 0,11329\ \text{ " } = 1,8175\ \text{ " }$
$p_{tr} = 0,11691\ \text{bar}$	$\rho''_{tr} = 0,01563\ \text{ " } = 0,2508\ \text{ " }$
$p_{sn} = 1,01325\ \text{bar}$	(mit $M = 16,043\ \text{mol/dm}^3$)
$p_c = 46,000\ \text{bar}$	$r_{tr} = 544,05\ \text{kJ/kg}$
	$r_{sn} = 510,57\ \text{ " }$

Zur einfachen Benutzung sind die numerischen Ergebnisse dieser Gleichungen und deren Ableitungen in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet.

Diskussion der Gleichungen

Die folgenden Bilder 44 - 49 zeigen die Abweichungen der eigenen Meßwerte und die der ausgewählten Meßreihen anderer Autoren von den neuen Gleichungen. Das kritische Gebiet wurde dabei zusätzlich vergrößert dargestellt.

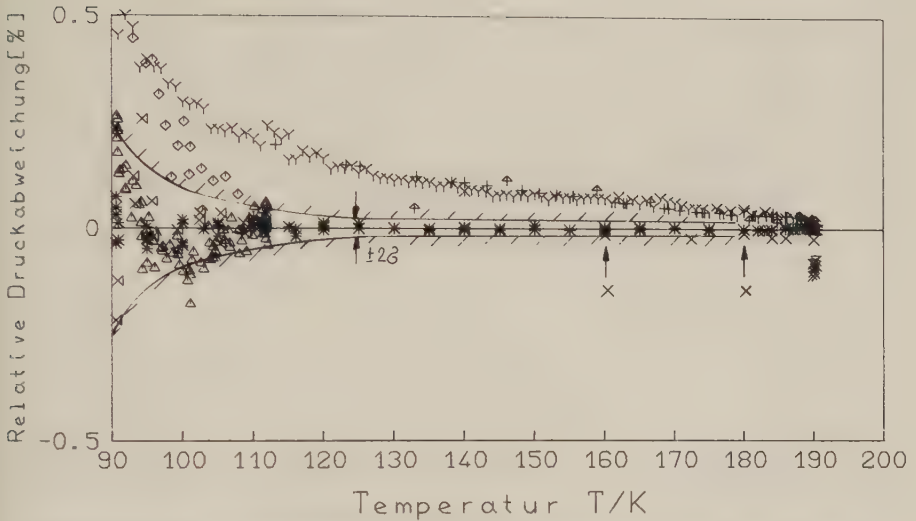


Bild 44: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der gemessenen Dampfdrücke p_{sm} und der ausgewählten Literaturdaten von Methan von den berechneten Werten p_{sb} nach der neu ermittelten Dampfdruckgleichung (6.7).

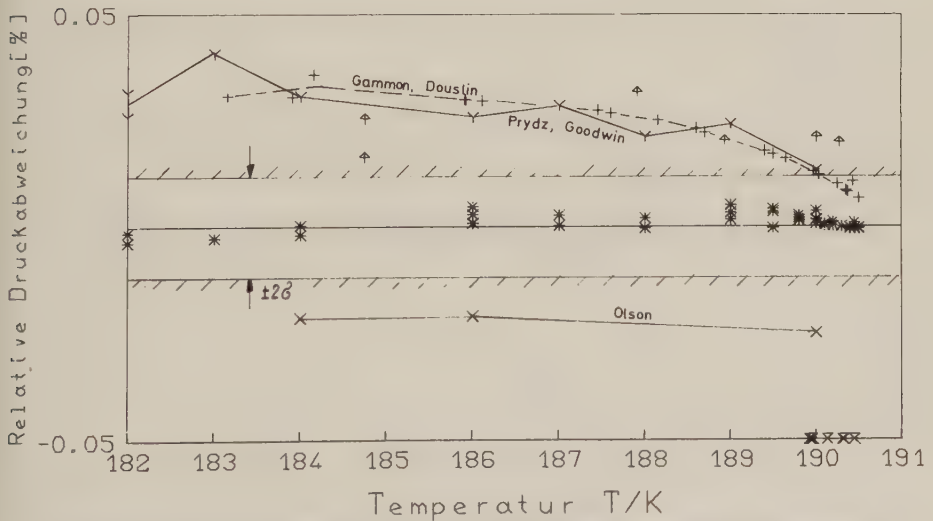


Bild 45: Relative Abweichungen $(p_{sm} - p_{sb})/p_{sm}$ der gemessenen Dampfdrücke p_{sm} und der ausgewählten Literaturdaten im kritischen Gebiet von Methan von den berechneten Werten p_{sb} nach der neu ermittelten Dampfdruckgleichung (6.7).

(*) diese Arbeit (1); Y Prydz, Goodwin (2); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); x Jansoone et al. (6); + Pope (8); Δ Armstrong et al. (9); x Armstrong et al. (39); ♦ Cutler, Morrison (10).

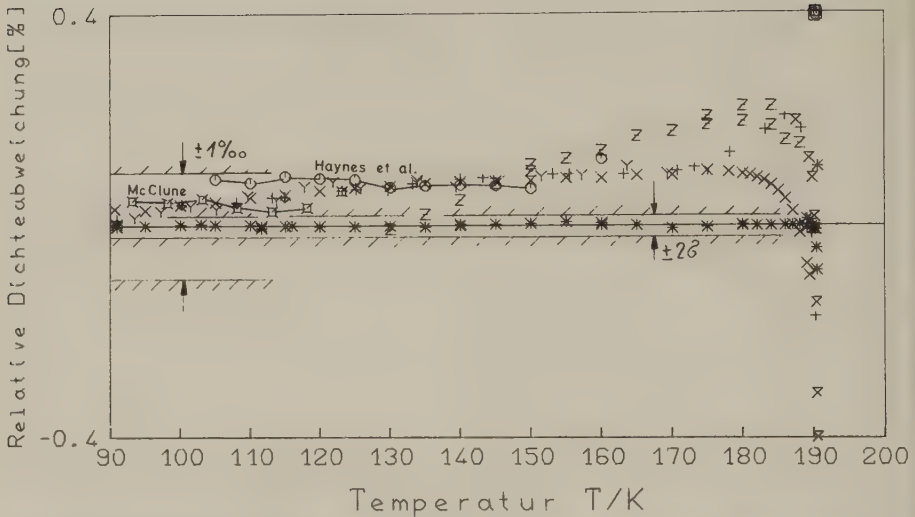


Bild 46: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_{b})/\rho'_m$ der gemessenen Siededichten ρ'_m und der ausgewählten Literaturdaten von Methan von den berechneten Werten ρ'_{b} nach der neu ermittelten Siededichtengleichung (6.8).

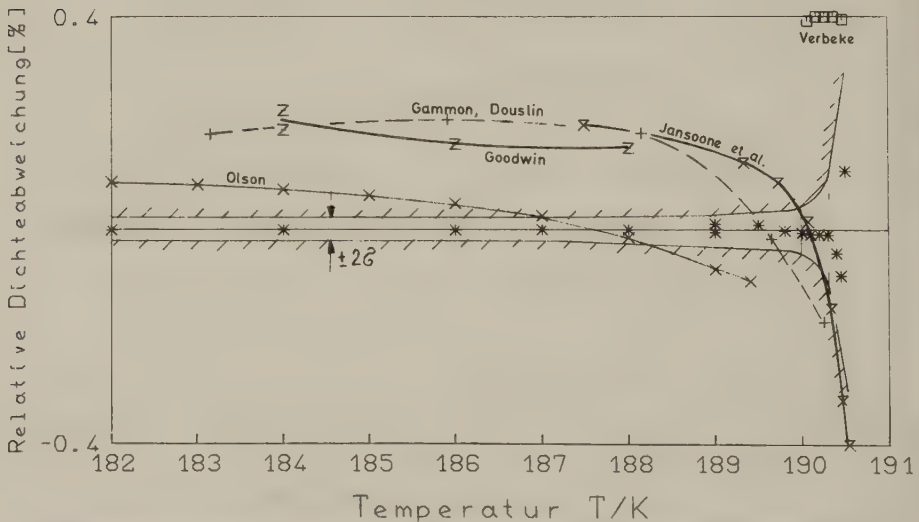


Bild 47: Relative Abweichungen $(\rho'_m - \rho'_{b})/\rho'_m$ der gemessenen Siededichten ρ'_m und der ausgewählten Literaturdaten im kritischen Gebiet von Methan von den berechneten Werten ρ'_{b} nach der neu ermittelten Siededichtengleichung (6.8). (* diese Arbeit (1); y Goodwin, Prydz (2); z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); x Jansoone et al. (6); □ Verbeke (7); ○ Haynes et al. (11); ▨ Mc Clune (12); ▽ Rodosevich, Miller (21)).

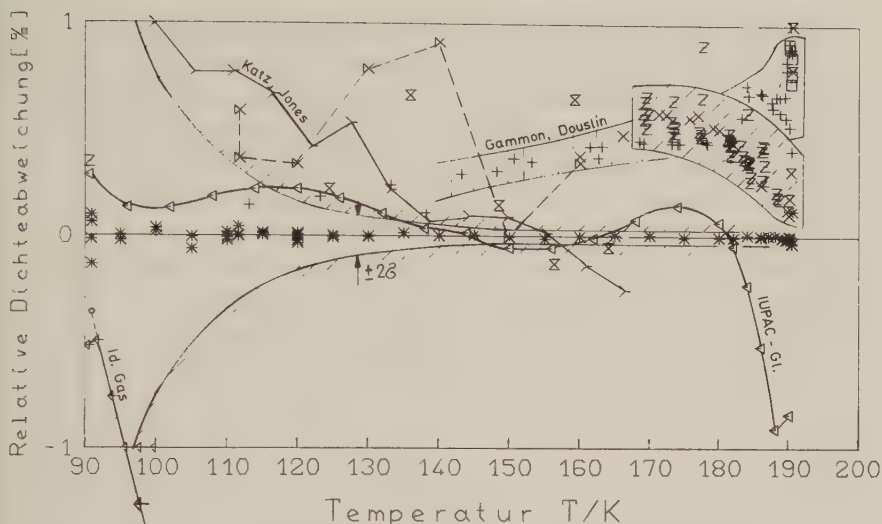


Bild 48: Relative Abweichungen $(\rho_m'' - \rho_b'')/\rho_m''$ der gemessenen Taudichten ρ_m'' und der ausgewählten Literaturdaten von Methan von den berechneten Werten ρ_b'' nach der neu ermittelten Taudichtengleichung (6.9).

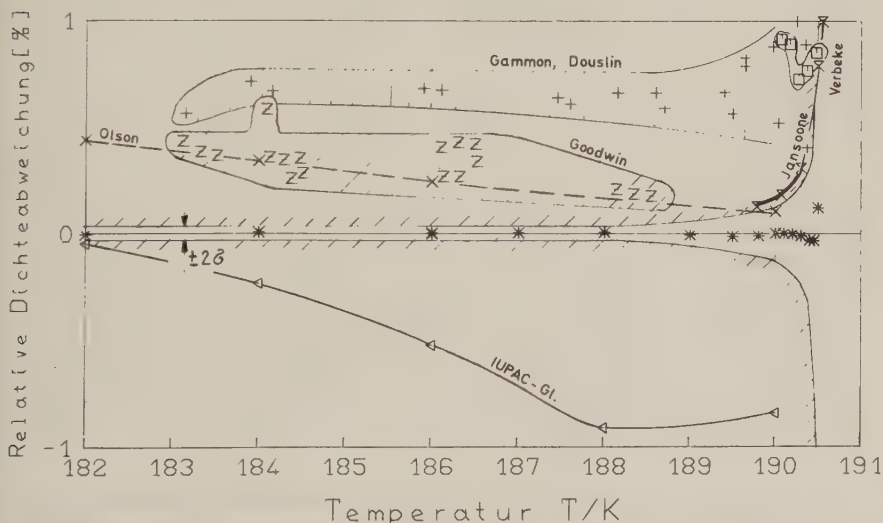


Bild 49: Relative Abweichungen $(\rho_m'' - \rho_b'')/\rho_m''$ der gemessenen Taudichten ρ_m'' und der ausgewählten Literaturdaten im kritischen Gebiet von Methan von den berechneten Werten ρ_b'' nach der neu ermittelten Taudichtengleichung (6.9).

(*) diese Arbeit (1); z Goodwin (3); + Gammon, Douslin (4); x Olson (5); x Jansoone et al. (6); □ Verbeke (7); x Bloomer, Parent (13); ◁ IUPAC-GI. (14); ◁ Ideales Gas (15); x Hestermans, White (16); > Jones, Katz (17)).

In den Bildern ist zu sehen, daß die neuen Gleichungen die eigenen Meßwerte deutlich innerhalb der berechneten Meßunsicherheit wiedergeben; als Fehlergrenze ist die zweifache Standardabweichung $\pm 2\sigma$ eingezeichnet. Die Gleichungen sind soweit extrapolierbar, daß sich damit die Dichten des Tripelpunktes ρ'_{tr} und ρ''_{tr} sowie der kritische Druck p_c bestimmen lassen.

Die Abweichungen der Meßwerte der übrigen Autoren von den neuen Gleichungen soll hier nicht erneut erörtert werden; dazu gilt unverändert die Diskussion in Abschnitt 6.3. Im folgenden werden nur einige neu hinzugekommene Aspekte besprochen.

Um die gemessenen Taudichten zusätzlich vergleichen zu können, wurden in Abschnitt 6.2 unter anderem auch Verdampfungsenthalpien über die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (6.3) in Taudichten umgerechnet. Ein Fehler der dazu benutzten ersten Ableitung der Dampfdruckkurve (6.1) dp_g/dT_g wirkt sich im vorliegenden Fall nahezu proportional auf die errechnete Taudichte aus. Verglichen mit den Ableitungen der neuen Dampfdruckkurve sind diese Werte nach Gleichung (6.1) um bis zu 2,3‰ größer. Daraus folgt, daß die in Taudichten umgerechneten Verdampfungsenthalpien von Katz und Jones sowie von Hestermans und White in Bild 48 um rund 1,8‰ bei 100 K, 1,4‰ bei 110 K, 1,0‰ bei 120 K und 0,7‰ bei 130 K zu hoch liegen. Im übrigen Bereich ist die Differenz geringer.

Interessant ist im Zusammenhang mit dieser Problematik auch ein Vergleich der Ableitungen dp_g/dT_g der neuen Dampfdruckgleichung in Tabelle A5 mit den Werten in Tabelle A4, die sich aus der Dampfdruckgleichung von Angus et al. ergeben. Wie zu sehen ist, betragen die Differenzen trotz des unterschiedlichen Verlaufs der Gleichungen maximal $\pm 2,5\%$.

Als zusätzliche Zustandsgröße wurde aus den drei neuen Gleichungen über die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (6.3) die Verdampfungsenthalpie berechnet und in Tabelle A5 mit aufgelistet. Die Unsicherheit dieser Werte läßt sich aus einer Fehlerfortpflanzungsrechnung abschätzen; sie liegt in weiten Bereichen bei wenigen $\pm 0,1\%$, erhöht sich jedoch bei niedrigen Temperaturen

sowie im kritischen Gebiet auf einige ‰ und mehr. Ein Vergleich mit den von Angus et al. [3] berechneten Daten liefert im Bereich $T_{tr} - 185$ K eine Übereinstimmung innerhalb von $\pm 3,4$ ‰. Danach vergrößert sich die Abweichung bis auf $+ 3,4$ ‰ bei 190 K; die Angus'schen Daten sind hier systematisch größer.

Aufgrund der Änderungen der tabellierten Verdampfungsenthalpien $\Delta r/\Delta T$ mit der Temperatur im Bereich von $T_{tr} - 105$ K läßt sich vermuten, daß die berechneten Daten hier geringfügig systematisch zu hoch liegen, bis zu max. $+ 2,5$ ‰ am Tripelpunkt. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich eine um $2,5$ ‰ zu geringe Taudichte. Dies entspricht jedoch bei der Dichtemessung einer Abweichung der Waagenanzeige (vgl. Abschnitt 4.9) von nur einem digit, wobei deren Unsicherheit in der Fehlerrechnung aber mit ± 10 digit veranschlagt wurde. In Bild 48 ist daher auch zu sehen, daß diese möglichen Abweichungen deutlich innerhalb der eingezeichneten Fehlergrenzen liegen.

Gleichfalls ist aus Bild 48 zu entnehmen, daß die über die Zustandsgleichung des idealen Gases berechneten Taudichten einen Wendepunkt kurz vor dem Tripelpunkt zwischen 91 K und T_{tr} aufweisen. Der Grund dafür ist entweder ein leichtes Ansteigen der Taudichtengleichung um $0,0001 - 0,0002$ kg/m³ unterhalb von 91 K oder aber die zur Berechnung der Dichten verwendete Dampfdruckgleichung (6.1) - und damit die Meßwerte von Prydz und Goodwin - liefert inkonsistente Werte. Die zum Vergleich berechneten Taudichten nach der neuen Dampfdruckgleichung (6.7) liegen entsprechend den vorhandenen Druckabweichungen um $3 - 5$ ‰ niedriger als die eingezeichneten Werte und weisen keinen Wendepunkt auf. Aber auch wenn die Taudichtengleichung am Tripelpunkt leicht ansteigen würde, so liegen diese Differenzen in der Größenordnung von nur wenigen % der zugehörigen Meßunsicherheit.

Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß sowohl nach der Bestimmung neuer Korrelationsgleichungen für die Phasengrenzkurve und der weiteren Prüfung der Meßwerte in einer anderen Auftragsung als auch nach der ergänzenden obigen Diskussion die Zuverlässigkeit der Meßwerte erneut bestätigt wurde.

6.5 Diskussion der Meßanlage

Die bisherigen Erfahrungen mit der Meßanlage haben gezeigt, daß die Anlage betriebssicher und problemlos arbeitet. Da bei neu aufgebauten Meßanlagen dieses Umfanges in der Regel mit Anfangsschwierigkeiten gerechnet werden muß, war dieses Ergebnis, zumindest in diesem Maße, unerwartet.

Die Konzeption der Anlage mit dem *Zwei-Senkkörper-Verfahren* und der speziellen Art der Taudichtenermittlung sowie die damit verbundenen theoretischen Erwartungen bezüglich Funktion, Betriebssicherheit und Genauigkeit wurden während der Testmessungen voll bestätigt. Sowohl das Wägesystem mit der Magnetkupplung als auch die Hebevorrichtung für die Senkkörper arbeiten störungsfrei. Innerhalb weniger Minuten können die Senkkörper mehrmals miteinander gewechselt und die Auftriebskraft gemessen werden. Insbesondere die Magnetkupplung stellt damit gegenüber den bisherigen Systemen einen erheblichen Fortschritt dar. Durch die Verwendung von zwei Senkkörpern anstelle des bislang üblichen einen Senkkörpers werden die meisten der im allgemeinen auftretenden Probleme bezüglich Auftriebskorrekturen und Nullpunktdriften vermieden. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte zeigt, daß die Grenzen der Genauigkeit dieses Verfahrens noch nicht erreicht sind.

Mit der beschriebenen Anlage ist es wahrscheinlich erstmals gelungen, sowohl die Siededichten als auch die schwierig zu ermittelnden Taudichten eines Stoffes nicht nur in begrenzten Bereichen, sondern längs der gesamten Phasengrenze vom Tripelpunkt bis dicht unterhalb des kritischen Punktes mit hoher Genauigkeit zu vermessen. Die berechnete Meßunsicherheit liegt dabei häufig um eine Zehnerpotenz niedriger als bei vergleichbaren Anlagen. Wie die Meßergebnisse zeigen, konnten selbst die Taudichten in der Nähe des Tripelpunktes noch mit einer beachtlichen Genauigkeit vermessen werden. Im dritten Kapitel wurde bereits erörtert, daß mit der beschriebenen Anlage außer den Sättigungsdichten gleichfalls die homogenen Gasdichten bei $T \gtrless T_c$ sowie nach einigen Änderungen zusätzlich auch Flüssigkeitsdichten oder sehr geringe Gasdichten meßbar sind.

Die Referenzzelle erwies sich während der Versuche nicht nur als notwendig zur Taudichtenbestimmung, sondern auch für andere Zwecke als sehr nützlich. Wenn die Referenzzelle bei der Siededichtenmessung ebenfalls gefüllt wird, so wirkt sie zwischen Meßzellenplatte und Meßzellenzylinder als Dampfdruckthermometer; sie ist dann ein zuverlässiger und genauer Indikator (vgl. Tabelle A4) zur Kontrolle des thermischen Gleichgewichts. Darüber hinaus läßt sich mit geringen Füllstandshöhen in der Meßzelle von z.B. 5 mm prüfen, ob zwischen Meßzellenplatte und Zylinderboden Temperaturgradienten vorliegen. Durch Absaugen der dampfförmigen Phase in der Meßzelle oder in der Referenzzelle läßt sich außerdem kontrollieren, ob infolge von Verunreinigungen Dampfdruckunterschiede vorhanden sind. In allen Fällen kann die zeitliche Änderung des Differenzdruckes mit einer Auflösung von 0,01 mbar auf einem Schreiber beobachtet werden.

Darüber hinaus fielen während der Messungen die folgenden Eigenschaften besonders auf:

- Übersichtlicher Aufbau und einfache Bedienung der Anlage.
- Geringer Zeitbedarf pro Meßwert. Im Rahmen dieser Arbeit sollten ursprünglich nur einige Testpunkte vermessen werden; aufgrund der vergleichsweise schnellen Meßdurchführung konnte die gesamte Phasengrenze von Methan bestimmt werden.
- Die gewünschte Solltemperatur ließ sich problemlos bis auf $\pm 0,1$ mK genau einstellen und regeln. Die Schwankungen von zumeist $< \pm 1$ mK um den Sollwert konnten auf einem Schreiberprotokoll jederzeit beobachtet werden.
- Die verwendeten Differenzdruckgeber und deren Digitalanzeige erwiesen sich - zum Teil auch in Verbindung mit der Volumendrängerpumpe - als sehr hilfreich. Zur Druckmessung mit dem Kolbenmanometer war es lediglich notwendig, den Druck auf 5 mbar genau einzustellen. Die verbleibende Differenz ließ sich an der Digitalanzeige bzw. auf einem Schreiberprotokoll einfach ablesen. Der Nullpunkt der Druckgeber konnte vor jeder Messung innerhalb weniger Sekunden abgeglichen werden.

- Ausgezeichnet bewährt hat sich auch die Füllstandsmeßeinrichtung. In wenigen Sekunden läßt sich damit eine Füllstandshöhe zuverlässig feststellen.
- Die Vortemperierplatte ließ sich wie vorgesehen durch Aufgabe einer konstanten Heizleistung bei einer gewünschten Temperatur konstant halten. Ebenso arbeitete der Wärmeschutzschirm einwandfrei.

Der einzige Nachteil, der sich bemerkbar machte, war die konstruktive Ausführung des Verteilers für den flüssigen Stickstoff auf der Zwischenplatte. Der zur Kühlung benötigte Massenstrom wird durch eine gemeinsame Leitung dem Verteiler auf der Zwischenplatte zugeführt, in zwei Ströme - für die Zwischenplatte und die Meßzellenplatte - geteilt und dann zu Regelungszwecken getrennt wieder abgeführt. Hierzu wurde festgestellt, daß die Höhe des Verteilerbogens (vgl. Bild A5) zu gering ist, so daß bei tiefen Temperaturen und größeren Durchflußmengen flüssiger Stickstoff von der Zwischenplatte zur Meßzelle überlief, was im stationären Zustand unerwünscht ist. Dadurch werden größere Temperaturschwankungen der Meßzelle verursacht. Die Beseitigung dieses Nachteils erfordert jedoch lediglich das Einlöten eines höheren oder anders ausgebildeten Rohrbogens.

Zusammengefaßt kann somit festgestellt werden, daß die aufgebaute Meßanlage die eingangs geforderten Spezifikationen voll erfüllt und teilweise noch übertrifft. Im Gegensatz zur meist vorhandenen Beschränkung auf Teile der Phasengrenzkurve läßt sich mit der neu aufgebauten Anlage - innerhalb der diskutierten Grenzen - die gesamte Siede- und Taulinie reiner fluider Stoffe vom Tripelpunkt bis ins kritische Gebiet erfassen. Dabei ist sie in einem großen Druck-, Dichte- und Temperaturmeßbereich einsetzbar.

7. Zusammenfassung

Es wurde eine neue Dichtemeßanlage aufgebaut, mit der die Siede- und Taudichten reiner fluider Stoffe zusammen mit dem Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur auf der gesamten Phasengrenzkurve meßbar sind. Der Temperaturmeßbereich beträgt -220°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ (200°C), der Druckbereich $0,1 - 80$ bar (150 bar) und der Dichtemeßbereich $1 - 2000$ kg/m^3 . Die Meßunsicherheit der Temperatur liegt bei $\leq \pm 3$ mK, die des Druckes bei $\leq \pm 0,007$ % bzw. $\leq \pm 0,3$ mbar und die Meßunsicherheit der Dichte bei $\leq \pm 0,02$ % bzw. $\leq \pm 0,005$ kg/m^3 . Damit können die Sättigungsdichten vieler technisch wichtiger Stoffe, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, Kältemittel, Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase usw. mit der heute gebotenen Genauigkeit vermessen werden.

Als Meßprinzip dient die Auftriebsmethode nach Archimedes, die jedoch in einer neuartigen Weise angewendet wird. Anstelle des bisher üblichen einen Senkkörpers werden hier erstmals zwei speziell aufeinander abgestimmte Senkkörper verwendet; eine Quarzglaskugel ($V \approx 24,4$ cm^3) und eine Lochscheibe aus Gold ($V \approx 2,8$ cm^3), die nahezu gleich schwer sind, annähernd die gleiche Oberfläche besitzen und - durch Vergolden der Kugel - an der Oberfläche aus dem gleichen Werkstoff bestehen. Die Senkkörper in der Meßzelle können wahlweise auf die an einer Waage befestigte Auflagevorrichtung aufgelegt oder von ihr abgehoben werden. Liegt beispielsweise anfangs die Goldscheibe auf, wird dann abgehoben und statt dessen die Kugel aufgelegt, so ergibt sich zur Dichteberechnung folgende einfache Gleichung:

$$\rho = \frac{\Delta F/g}{V_K - V_G}$$

Alle übrigen Einflüsse auf die Kraftmessung, wie weitere Auftriebskräfte, Oberflächenspannungen und Adsorptionseffekte, werden kompensiert. Die zur Aufhängung der Senkkörper benötigte Kraft wird mit einer speziell dazu entwickelten magnetischen Schwebekupplung berührungslos vom Drucksystem zur Atmosphäre hin übertragen und dort mit einer Halbmikrowaage gemessen.

Während die Siededichten problemlos direkt auf der Phasengrenzkurve meßbar sind, ist es aufgrund der Kondensationsgefahr wahrscheinlich unmöglich, auch die Taudichten direkt auf der Phasengrenze zuverlässig zu messen. Daher wurde die Meßapparatur so konzipiert, daß statt dessen Gasdichten auf der Siedetemperatur-Isothermen extrem dicht (wenige mbar) unterhalb des Dampfdrucks meßbar sind. Diese Werte lassen sich dann mit einem vernachlässigbar geringen Fehler auf die Taulinie extrapolieren.

Sowohl das *Zwei-Senkkörper-Verfahren* als auch die Art der Taudichtenermittlung sind neue Varianten in der Dichtemeßtechnik.

Um die Funktionstüchtigkeit der aufgebauten Anlage nachzuweisen, wurden umfangreiche Testmessungen an Methan durchgeführt. Dabei ist die gesamte Phasengrenzkurve - mit Dampfdruck, Siededichte und Taudichte - vollständig vermessen worden.

Es wurden 120 Dampfdrücke gemessen, deren Meßunsicherheit $\leq \pm (0,01\% - 0,02\%)$ bzw. $\leq \pm 0,3$ mbar beträgt; die Reproduzierbarkeit ist erheblich geringer. Der Vergleich mit den Daten anderer Autoren ergibt eine deutliche Übereinstimmung mit zwei Meßreihen und eine ebenso deutliche und unerwartete Abweichung zu drei anderen sich überdeckenden Meßreihen. Nähere Untersuchungen legen jedoch den Schluß nahe, daß diese Meßreihen systematische Fehler aufweisen.

Längs der gesamten Phasengrenze wurden 45 Siededichten gemessen. Die Meßunsicherheit beträgt $\leq \pm 0,02\%$ mit Ausnahme des kritischen Gebietes; die Reproduzierbarkeit der Meßwerte liegt auch hier erheblich niedriger. Ein Vergleich mit den Daten anderer Autoren zeigt zwar eine systematische Abweichung der Meßreihen, diese Differenz liegt jedoch innerhalb der dazu angegebenen Fehlergrenzen von zumeist $\pm 0,1\%$.

Ebenfalls längs der gesamten Phasengrenze - und somit auch im Gebiet sehr geringer Gasdichten - wurden 61 Taudichten gemessen.

Die Meßunsicherheit beträgt im allgemeinen $\leq \pm 0,03 \%$ bzw. $\leq \pm 0,005 \text{ kg/m}^3$; die Reproduzierbarkeit liegt wiederum erheblich niedriger. Aufgrund der meßtechnischen Schwierigkeiten ist die Taudichte bisher nur in Teilbereichen vermessen worden. Die ausgewählten Literaturdaten streuen zudem um $\pm 0,5 \%$; im kritischen Gebiet liegen sie überdies wahrscheinlich systematisch um einige Promille zu hoch. Die Meßergebnisse werden daher zusätzlich mit den aus einer Zustandsgleichung von Angus et al. [3] berechneten Taudichten verglichen. Die Abweichung dieser berechneten Daten von den Meßwerten ist bemerkenswert gering.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es mit der beschriebenen Anlage wohl erstmals gelungen ist, sowohl die Siededichten als auch die schwierig zu ermittelnden Taudichten eines Stoffes nicht nur in begrenzten Bereichen, sondern längs der gesamten Phasengrenze vom Tripelpunkt bis dicht unterhalb des kritischen Punktes mit hoher Genauigkeit zu vermessen. Die berechnete Meßunsicherheit liegt dabei häufig um eine Zehnerpotenz niedriger als bei vergleichbaren Anlagen. Sowohl das Konzept der Dichtemeßanlage mit dem *Zwei-Senkkörper-Verfahren* und der speziellen Art der Taudichtenermittlung als auch die technische Lösung vieler Detailprobleme (z.B. magnetische Schwabekupplung, Füllstandsmeßeinrichtung, Druckmessung, Temperaturmessung und -regelung, Referenzzelle als Dampfdruckthermometer, Hebevorrichtungen für die Senkkörper usw.) haben sich ausgezeichnet bewährt.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Baehr, H. D.
Thermodynamik,
Springer-Verlag, Berlin 1978.

- [2] Angus, S.; Armstrong, B.
International Thermodynamic Tables of the Fluid State;
Vol. 1: Argon (1971).
Butterworths, London 1972.

- [3] Angus, S.; Armstrong, B.; de Reuck, K. M.
International Thermodynamic Tables of the Fluid State;
Vol. 3: Carbon Dioxide (1976); Vol. 5: Methan (1976);
Vol. 6: Nitrogen (1979). Pergamon Press, Oxford.

- [4] Goodwin, R. D.; Roder, H. M.; Straty, G. C.
Thermophysical Properties of Ethane from
90 K to 600 K at Pressures to 700 Bar.
NBS Technical Note 684, Boulder, Colorado (1976).

- [5] Goodwin, R. D.
Provisional Thermodynamic Functions of Propane
from 85 to 700 K at Pressures to 700 Bar.
NBS IR 77-860, Boulder, Colorado (1977).

- [6] Goodwin, R. D.
Normal Butane: Provisional Thermodynamic Functions
from 135 to 700 K at Pressures to 700 Bar.
NBS IR 79-1621, Boulder, Colorado (1979).

- [7] Penttermann, W.; Wagner, W.
New pressure-density-temperature measurements and
new rational equations for the saturated liquid and
vapour densities of oxygen.
J. Chem. Thermodynamics (1978) 1161 - 1172.

- [8] Kleinrahm, R.
Die Ermittlung von Gleichungen zur Berechnung der Sättigungsdichten reiner fluider Stoffe - gezeigt am Beispiel des Methans.
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977.
- [9] Kleinrahm, R.; Wagner, W.
Untersuchung von Dichtemessverfahren und Konzipierung einer Anlage zur genauen Messung der Siede- und Taudichte.
Chem.-Ing. Techn. 10 (1978) 805.
- [10] Saville, G.
Measurement of P-V-T Properties of Gases and Gas Mixtures at Low Pressures.
Experimental Thermodynamics, Volume II, B. le Neindre and B. Vodar, Butterworths, London (1975) 321 - 346.
- [11] Brielles, J. et al.
Equation of State of Gases of High Pressures and Low or Moderate Temperatures.
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London (1975) 347 - 381.
- [12] Malbrunot, P.
P-V-T Relationships in Gases at High Pressures and High Temperatures.
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London (1975) 383 - 419.
- [13] Whalley, E.
The Compression of Liquids.
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London (1975) 421 - 500.

- [14] Smith, B. L.
Relation of the Dielectric Constant and the Refractive Index to Thermodynamics Properties.
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths, London (1975) 579 - 606.
- [15] Levelt Sengers, J. M. H.
The Experimental Determination of the Equation-of-State of Gases and Liquids at Low Temperatures.
Physics of High Pressures and the Condensed Phase, A. van Itterbeek, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1965) 60 - 98.
- [16] Verbeke, D.; Itterbeek, A.
Equation of State of Liquified Gases.
Physics of High Pressures and the Condensed Phase, A. van Itterbeek, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1965) 99 - 188.
- [17] Kienitz, H.
Bestimmung der Dichte.
Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Band 3/1, Stuttgart (1955) 163 - 217.
- [18] Bauer, N.; Lewin, S. Z.
Determination of Density.
Technique of Organic Chemistry, A. Weissberger, Vol. 1, Part 1, New York (1963) 131 - 190.
- [19] Kohlrausch, F.
Praktische Physik 1.
Teubner Verlag, Stuttgart (1968).
- [20] Wagner, W.
Eine Versuchsanlage zur Bestimmung von Phasengleichgewichten für Gemische fluider Substanzen bei tiefen Temperaturen.
Kältetechnik-Klimatisierung 24 (1972) 121 - 129.

- [21] Blanke, W.
Messung der thermischen Zustandsgrößen der Luft
im Zweiphasengebiet und seiner Umgebung.
Forsch. Ing.-Wes. 42 (1976) 3, 53 - 104.
- [22] Smith, B. L.
A Direct Method for Measuring the Difference
between Liquids and Vapours in Coexistence.
J. Sci. Instrum. 43 (1966) 958 - 959.
- [23] Burnett, E. S.
Compressibility Determinations without Volume
Measurements.
J. Appl. Mech. A 3 (1936) 136 - 140.
- [24] Mc Clune, C. R.
Measurement of the densities of liquified
hydrocarbons from 93 to 173 K.
Cryogenics 16 (1976) 289 - 295.
- [25] Goldman, K.; Scrase, N. G.
Densities of Saturated Liquid Oxygen and Nitrogen.
Physica 44 (1969) 555 - 586.
- [26] Grigor, A. F.; Steele, W. A.
Density Balance for Low Temperatures and Elevated
Pressures.
Rev. Sci. Instrum. 37 (1966) 51 - 54.
- [27] Bowman, H. A.; Schoonover, R. M.
Procedure for High Precision Density Determinations
by Hydrostatical Weighing.
J. Res. NBS, Vol 71 C, 3 (1967) 179 - 198.
- [28] Millero, F. J.; Knox, J. H.; Emmet, R. T.
A High Precision, Variable-Pressure Magnetic
Float Densimeter.
J. of Sol. Chemistry 1 (1972) 173 - 186.

- [29] Voityuk, B. V.; Moseichuk, L. V.; Dallakyan, Zh. A.
Equipment for Measuring Density of Liquids over
a Wide Range of Temperatures and Pressures.
Meas. Techn. USSR 17 (1974) 1, 61 - 62. Translated
from Izmeritel'naya Tekhnika 1 (1974) 38 - 39.
- [30] Hales, J. L.
An apparatus for accurate measurement of liquid
densities over an extended temperature range.
J. of Physics, E 3 (1970) 855 - 861.
- [31] Hales, J. L.
Measurement of Fluid Density with a Magnetically
Levitated Archimedean Bob.
Quatrieme Conference Internationale de Thermodyna-
mique Chimique VIII/1, 5 - 10, Centre de Recherches,
J. Rouquerol et R. Sabbah, Marseille 1975.
- [32] Haynes, W. M.; Hiza, M. J.; Frederick, N. V.
Magnetic suspension densimeter for measurements on
fluids of cryogenic interest.
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 1237 - 1250.
- [33] Masui, R.; Davis, H. A.; Levelt Sengers, J. M. H.
A new Magnetic Suspension Densimeter for
Determining Fluid Densities by Weighing.
Proc. of the Eight Symp. on Thermophysical Properties,
Vol. 1, ASME, New York (1982) 128 - 133.
- [34] Straub, J.
Optische Bestimmung von Dichteschichtungen im
kritischen Zustand.
Chem.-Ing.-Techn. 39 (1967) 291 - 296.
- [35] Kalra, H.; Robinson, D. B.
An apparatus for the simultaneous measurement of
equilibrium phase composition and refractive index
data at low temperatures and high pressures.
Cryogenics 15 (1975) 409 - 412.

- [36] Sliwinski, P.
Die Lorentz-Lorenz-Funktion von dampfförmigem und flüssigem Äthan, Propan und Butan.
Z. Phys. Chemie 63 (1969) 263 - 279.
- [37] Adams, W. A. et al.
A Digitized Laser Interferometer for High-Pressure Refractive Index Studies of Liquids.
Can. J. Spectroscopy 21 (1976) 40 - 45.
- [38] Younglove, B. A.; Straty, G. C.
A Capacitor for Accurate Wide Range Dielectric Constant Measurements of Compressed Fluids.
Rev. Sci. Instrum. 41 (1970) 1087 - 1089.
- [39] Weber, L. A.
Dielectric Constant data and the derived Clausius-Mosotti function for compressed gaseous and liquid ethane.
J. Chem. Phys. 65 (1976) 446 - 449.
- [40] Kratky, O.; Leopold, H.; Stabinger, H.
Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm³ bei 0,6 cm³ Präparatvolumen.
Z. angew. Physik 27 (1969) 273 - 277.
- [41] Agar, J.
Frequency Modulation Transducers.
The Radio and Electronic Engineer 38 (1969) 89 - 97.
- [42] Robens, E.
Errors in Thermogravimetric Experiments Resulting from Adsorption on the Counterweight.
Proceedings of the Sixth International Conference of Thermal Analysis, Bayreuth, Juli 1980.
In: Thermal Analysis, ICTA 80, Birkhäuser Verlag, Basel 1980.

- [43] Specovius, J.
Untersuchungen zur Adsorption verdichteter Gase
an homogenen Festkörperoberflächen.
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1978.
- [44] Findenegg, G.
Private Mitteilung 1978.
Institut für Phys. Chemie, Ruhr-Universität Bochum.
- [45] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W.
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik.
Vieweg-Verlag, Braunschweig 1982.
- [46] Fastowski, W. G.; Petrowski, J. W.; Rowinski, A. E.
Kryotechnik.
Akademie-Verlag, Ost-Berlin 1970.
- [47] Henning, F.; Moser, H.
Temperaturmessung.
Springer-Verlag, Berlin 1977.
- [48] Le Neindre, B.; Garrabos, V.
Temperature Measurement under Pressure
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths,
London (1975) 87 - 113.
- [49] Mitteilungen der phys. Techn. Bundesanstalt.
Forschen und Prüfen, Braunschweig (1976) 497 - 510.
- [50] Lösch, H. W.
Aufbau einer Meßkette zur digitalen Anzeige der
Temperatur eines Platin-25 Ω -Widerstandsthermometers.
Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1980.
- [51] Riddle, J. L.; Furukawa, G. T.; Plumb, H. H.
Platinum Resistance Thermometry
NBS Monograph 126, Washington 1973.

- [52] Läsch, H. W.
Entwicklung einer speziellen Füllstandsmeßeinrichtung.
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982.
- [53] Meiners, H.
Konstruktion einer Apparatur zur Prüfung von
Differenzdruckmeßgeräten.
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1978.
- [54] Duschek, W.
Untersuchung eines Differenzdruckgebers und einer
Apparatur zur Prüfung von Differenzdruckgebern.
Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982.
- [55] Pressure Measurements I - VII
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Chapter 4,
Butterworths, London (1975) 115 - 301.
- [56] Ambrose, D.
Vapor Pressures
Experimental Thermodynamics, Vol. II, Butterworths,
London (1975) 607 - 656.
- [57] Gast, Th.
Entwicklung und Anwendung elektrischer Methoden
zur registrierenden Mikrowägung.
ACTA IMEKO (1967) 159 - 171.
- [58] Gast, Th.
Neuere Beispiele für die Anwendung regelungs-
technischer Prinzipien in der Meßtechnik.
VDI-Z. 113 (1971) 347 - 353.
- [59] Wagner, F. E.; Gast, Th.
Gleichungen der Strecke einfacher abstandsge-
regelter Schwebesysteme.
Regelungstechn. u. Prozeß-Datenverarbeitung 22
(1974) 143 - 149.

- [60] Lösch, H. W.; Kleinrahm, R.; Pieperbeck, N.
Aufbau einer speziellen Magnetkupplung zur berührungslosen Kraftübertragung und Aufbau eines berührungslos messenden Wägesystems durch geeignete Aufhängung der Kupplung an einer Halbmikrowaage. Nicht veröffentlichte Arbeiten der Arbeitsgruppe Experimentelle Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum 1983.
- [61] Pieperbeck, N.
Regelungstechnische Untersuchung und Optimierung eines vertikal gesteuerten Schwebesystems. Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1983.
- [62] Beattie, J. A. et al.
Experimental Study of absolute Temperature Scale VIII: The Thermal Expansion of Vitreous Silica and the Thermal Dilatation of Mercury. Proc. Am. Acad. Arts Science 74 (1941) 371 - 388.
- [63] Hanauer Quarzglas.
Katalog der Fa. Heraeus, Hanau, 1978.
- [64] Touloukian, Y. S.; Ho, C. Y.
Thermophysical Properties of Matter; Bd. 12: Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys. A Comprehensive Compilation of Data by the Thermophysical Properties Research Center, Purdue University Indiana. IFI-Plenum, New York, Washington (1975).
- [65] Wagner, W.
Zur Strategie der Messung und Korrelation von Zustandsgrößen. Brennst.-Wärme-Kraft 27 (1975) 290 - 297.

- [66] Goodwin, R. D.
The Thermophysical Properties of Methane from
90 K to 500 K at Pressures to 700 Bar.
NBS Technical Note 653, Boulder, Colorado (1974).
- [67] Prydz, R.; Goodwin, R. D.
Experimental melting and vapour pressures of
methane.
J. Chem. Thermodynamics 4 (1972) 127 - 133.
- [68] Jansoone, V.; et al.
The Pressure-Temperature-Volume Relationship of
Methane near the critical Point.
Physica 46 (1970) 213 - 221.
(Meßdaten auch in [66], [77]).
- [69] Gielen, H.; Jansoone, V.; Verbeke, O.
Application of an empirical equation of state
to the critical region of methane and argon.
J. Chem. Phys. 59 (1973) 5763 - 9.
- [70] Gammon, B. E.; Douslin, D. R.
The velocity of sound and heat capacity in methane
from near-critical to subcritical conditions and
equation-of-state implications.
J. Chem. Phys. 64 (1976) 203 - 218.
- [71] Olson, J. D.
The refractive index and Lorenz-Lorentz
function of fluid methane.
J. Chem. Phys. 63 (1975) 474 - 485.
- [72] Pope, G. A.
Calculation of Argon, Methane, and Ethane
Virial Coefficients at Low Reduced Temperature
Based on Data obtained by Isochorically
Coupled Burnett Experiments.
Ph. D. Thesis, Rice University, Houston, 1972.

- [73] Armstrong, G. T.; Brickwedde, F. G.; Scott, R. B.
Vapor Pressures of Methanes.
J. Res. NBS 55 (1955) 39 - 52.
- [74] Cutler, A. J. B.; Morrison, J. A.
Excess Thermodynamic Functions for Liquid
Mixtures of Methane + Propane.
Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 429 - 442.
- [75] Douglas, G. E.; et al.
Vapour-Liquid Equilibrium of Methane-n-Butane
Systems at Low Temperatures and High Pressures.
J. Chem. Eng. Data 19 (1974) 71 - 77.
- [76] Goodwin, R. D.; Prydz, R.
Densities of Compressed Liquid Methane and
the Equation of State.
J. Res. NBS 76 A (1972) 81 - 101.
- [77] Olien, N. A.; Goodwin, R. D.; et al.
Survey of Current Informations of LNG and Methane,
the Thermophysical of Methane and Metrologie.
NBS IR 73 - 300 (1973) (Appendix).
- [78] Rodosevich, J. B.; Miller, R. C.
Experimental Liquid Mixture Densities for Testing
and Improving Correlations for LNG.
AIChE Journal 19/4 (1973) 729 - 735.
- [79] Verbeke, D. B.
The Dielectric Constant of Fluid Methane in the
Vicinity of the Critical Point.
Unpublished Manuscript (1972).
(MeBdaten aus [66], [77]).
- [80] Bloomer, D. T.; Parent, J. D.
Liquid-Vapour Phase Behavior of the
Methane-Nitrogen System.
Chem. Eng. Progr. 49 (1953) 11 - 24.

- [81] Hestermans, P.; White, D.
The Vapor Pressure, Heat of Vaporisation and Heat Capacity of Methane from the Boiling Point to the Critical Temperature.
J. Phys. Chem. 65 (1961) 362 - 365.
- [82] Jones, M. L.; et al.
Measurement of the Thermodynamic Properties of Gases at Low Temperatures and High Pressure - Methane.
Chem. Eng. Progr. Symp. 59, 44 (1963) 52 - 60.
- [83] Nowoczin, O.
Zur Aufstellung einer Dampfdruckkurve von Methan.
Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976.
- [84] Wagner, W.
Eine mathematisch statistische Methode zum Aufstellen thermodynamischer Gleichungen - gezeigt am Beispiel der Dampfdruckkurve reiner fluider Stoffe.
Fortschr.-Ber. VDI-Z., Reihe 3, Nr. 39, Düsseldorf 1974.
- [85] Ewers, J.
Eine Methode zur Optimierung der Struktur von Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung für Sauerstoff.
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1981.
- [86] Niepmann, R.
Ermittlung von Gleichungen zur Berechnung der Sättigungsdichten von Methan.
Studienarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1977.
- [87] Bonhoure, J.; Pello, R.
Triple Points of Argon and Methane - Utilization of Sealed Cells.
Metrologia 16 (1980) 95 - 99.

- [88] Bonhoure, J.; Pello, R.
Temperature of the Triple Point of Methane.
Metrologia 14 (1978) 175 - 177.
- [89] Pavese, F.
On the IPTS-68 Temperature Value of
the Triple Point of Methane.
Metrologia 15 (1979) 47 - 49.
- [90] Blanke, W.
Darstellung des Sauerstofftaupunktes zur
Bestimmung der Temperatur des Methantripel-
punktes in der Internationalen Praktischen
Temperaturskala von 1968.
Mitteilungen der Phys. Techn. Bundesanstalt,
Braunschweig, 93 (1983) 230 - 234.
- [91] Sievers, U.; Schulz, S.
Berechnung thermodynamischer Eigenschaften
fluider Gemische mit einer thermischen Zustands-
gleichung unter Verwendung neuer Mischungs- und
Kombinationsregeln.
Forsch.-Ing.-Wes. 48 (1982) 143 - 153.
- [92] Hiza, M. J.; Haynes, W. M.; Parrish, W. R.
Orthobaric Liquid Densities and Excess Volumes
for Binary Mixtures of Low Molarmass Alkanes
and Nitrogen between 105 and 140 K.
J. Chem. Thermodynamics 9 (1977) 873 - 896.
- [93] Ewers, J.; Wagner, W.
Eine Methode zur Optimierung der Struktur von
Zustandsgleichungen und ihre Anwendung zur Auf-
stellung einer Fundamentalgleichung für Sauer-
stoff.
VDI-Forsch.-Heft 609 (1982) 27 - 34.

9. Anhang

- 9.1 Die wichtigsten Konstruktionszeichnungen
- 9.2 Liste der als zuverlässig ausgewählten Meßwerte von Methan
- 9.3 Tabellierte Zustandsgrößen von Methan als Hilfs-
werte für die Messung und Auswertung
- 9.4 Tabelle der Zustandsgrößen auf der Phasengrenze
Gas - Flüssigkeit von Methan, berechnet mit den
neu aufgestellten Gleichungen

9.1 Die wichtigsten Konstruktionszeichnungen

- Bild A 1: Meßzellenzylinder
- Bild A 2: Meßzellenplatte
- Bild A 3: Einzelteile zur Meßzellenplatte
- Bild A 4: Meßzellengestell
- Bild A 5: Zwischenplatte
- Bild A 6: Zwischenschirm
- Bild A 7: Hauptplatte
- Bild A 8: Stütze (LN_2 -Austritt)
- Bild A 9: Bedienungsleitung
- Bild A 10: Verbindungsrohr
- Bild A 11: Hebevorrichtung
- Bild A 12: Kupplungsgehäuse

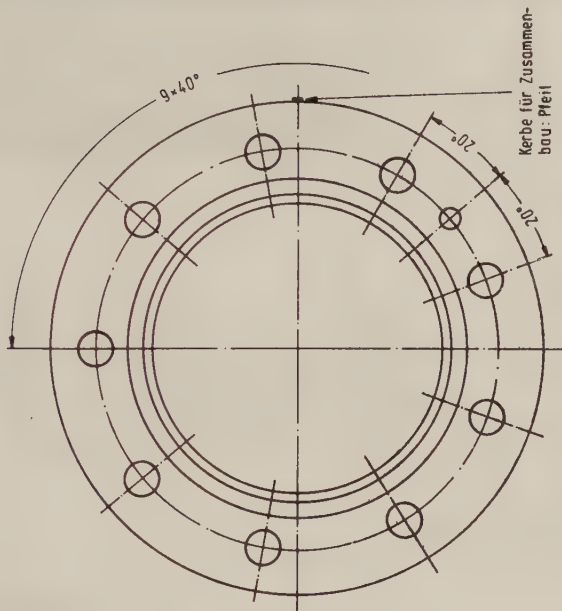
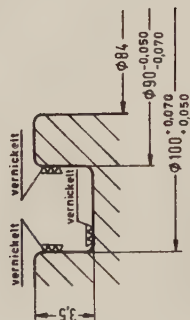
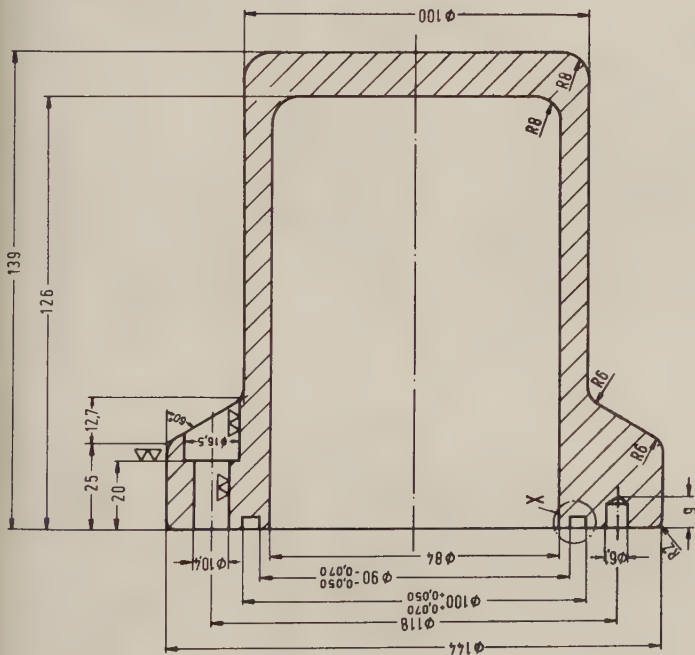


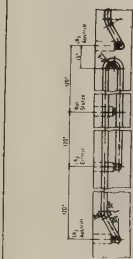
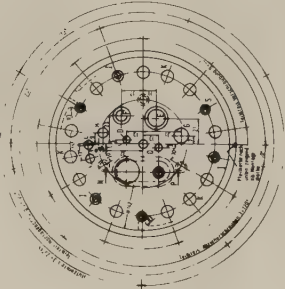
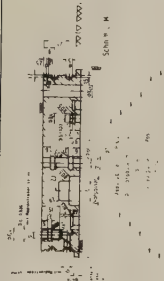
Bild A1

1. Zylinder		Benennung		Norm		Fz. C. Schreiber 5908 Neudrucken	
Stück	1980	Tag	25.8.04	Lfd.-Nr.	1	SE-Cu F20 Ø150 in 150	
Bez.	1980	Rev.	04	Werkstoff		Halbzeug	
Gez.	1980	Konstr.					
Kanal	1980	Zug.					
Material	1980	Druckst.					
Maßstab	1:1						
	5:1						
Meßzylinder						Institut für Thermo- u. Fluiddynamik Ruhr-Universität Bochum	
						Zeichnung-Nr.	
						Registrierungs-Nr.	

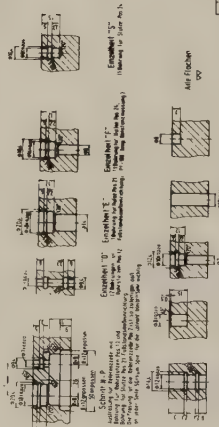


Oberflächenbearbeitung
Außenflächen spiegelpoliert
Anschließend chemisch vernickelt (20µ)
Außenflächen Spiegelnd.

Einzelheit X Maßstab 5:1
alle Radien R=0,5mm



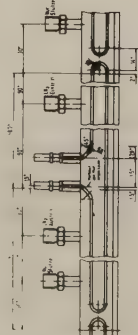
Seitenwand der Heizelemente als Abdeckung gezeichnet



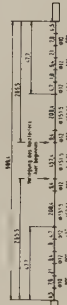
Zusammenbauzeichnung

Heizelemente mit allen Einzelteilen

Heizelemente mit allen Einzelteilen



Seitenwand der Heizelemente als Abdeckung gezeichnet



Pos 31 Heizelemente (Lange Version)

Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.



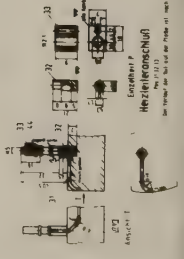
Pos 34 Schichten

Die Schichten sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.



Pos 35 Auflagerung

Die Auflagerung ist in der Zeichnung dargestellt und ist nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.

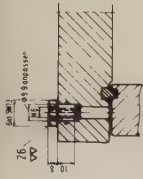


Heizelemente (Kurz Version)

Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.

Einzelteile

- 1. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 2. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 3. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 4. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 5. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 6. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 7. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 8. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 9. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.
- 10. Die Heizelemente sind in der Zeichnung dargestellt und sind nach den Angaben in der Zeichnung zu montieren.



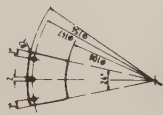
Einzelstich Pos. 26
Schneidmesser für Drehmaschinen Pos. 27
mit einem Durchmesser von 10 mm bis 16 mm
für die Bearbeitung der Außen- und Innen-
flächen von Stäben (siehe Pos. 27)



Pos. 28 Kurbelhebel
Für Zerspanen von Leichtmetallen
mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min
(siehe Pos. 27)

Pos. 27 Drehmaschinen für das Schneiden von Stäben
mit einem Durchmesser von 10 mm bis 16 mm

Pos. 28 Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



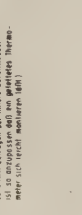
Wärmeleitbleche
Pos. 30 (11 mm dick)
Pos. 31 (13 mm dick)
Pos. 32 (15 mm dick)

(Zur besseren Wärmeübertragung des Metalls an
die Werkzeuge, die mit diesen Blechen
gearbeitet werden, ist die Oberfläche des
Metalls mit einer Schicht aus
Wärmeleitpaste zu versehen.)

Einzelteile zur Metzelpille	
Pos. 33	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 34	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 35	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 36	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 37	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 38	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 39	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 40	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 41	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 42	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 43	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 44	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 45	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 46	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 47	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 48	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 49	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 50	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 51	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 52	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 53	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 54	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 55	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 56	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 57	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 58	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 59	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 60	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 61	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 62	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 63	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 64	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 65	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 66	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 67	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 68	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 69	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 70	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 71	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 72	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 73	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 74	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 75	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 76	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 77	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 78	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 79	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 80	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 81	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 82	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 83	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 84	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 85	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 86	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 87	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 88	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 89	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 90	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 91	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 92	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 93	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 94	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 95	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 96	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 97	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 98	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 99	Einzelteil zur Metzelpille
Pos. 100	Einzelteil zur Metzelpille



Pos. 17 und 18
Pos. 17: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min
Pos. 18: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



Pos. 23 im eingebauten
Zustand
Pos. 24: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 23: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

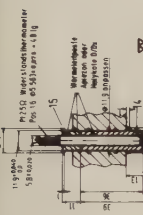
Pos. 24: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



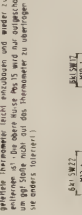
Pos. 39 Stundring
Pos. 40: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

(Zur besseren Wärmeübertragung des Metalls an
die Werkzeuge, die mit diesen Blechen
gearbeitet werden, ist die Oberfläche des
Metalls mit einer Schicht aus
Wärmeleitpaste zu versehen.)

Bild A3



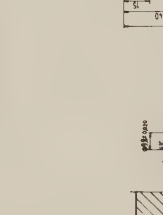
Pos. 15 und 16
Pos. 15: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min
Pos. 16: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



Pos. 21
Pos. 22: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 21: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

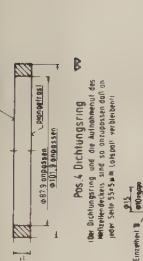
Pos. 22: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



Pos. 25 Dichtung
Pos. 26: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 25: Dichtung
Pos. 26: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

(Zur besseren Wärmeübertragung des Metalls an
die Werkzeuge, die mit diesen Blechen
gearbeitet werden, ist die Oberfläche des
Metalls mit einer Schicht aus
Wärmeleitpaste zu versehen.)



Pos. 4 Dichtungerring
Pos. 5: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



Einzelteil "A" und "B"
Pos. 6: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 6: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

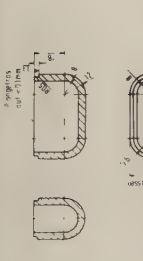
Pos. 7: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



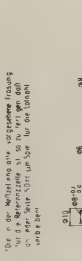
Einzelteil 2
Pos. 8: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 8: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 5 Schneidmesser für Dichtung Pos. 4



Pos. 2 Referenzgröße
Pos. 3: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min



Pos. 11
Pos. 12: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 11: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 12: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

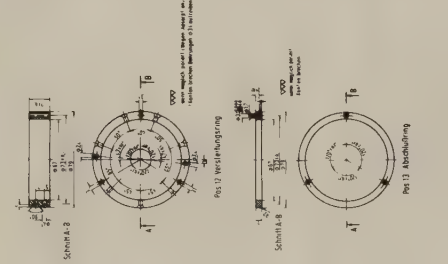
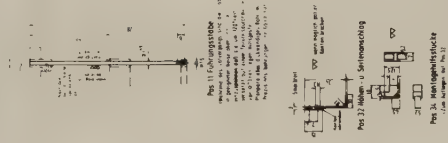


Pos. 13
Pos. 14: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

Pos. 13: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

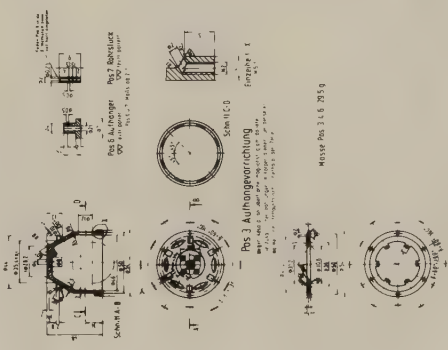
(Zur besseren Wärmeübertragung des Metalls an
die Werkzeuge, die mit diesen Blechen
gearbeitet werden, ist die Oberfläche des
Metalls mit einer Schicht aus
Wärmeleitpaste zu versehen.)

Pos. 5 Schneidmesser für Dichtung
Pos. 4: Schneidmesser für die Bearbeitung
von Leichtmetallen mit einer Drehzahl von 100 bis 150 U/min

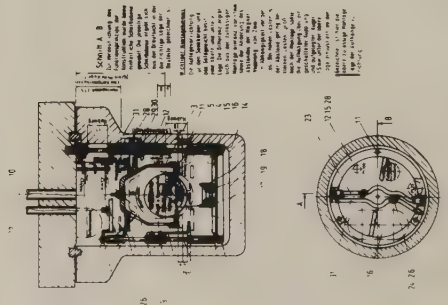
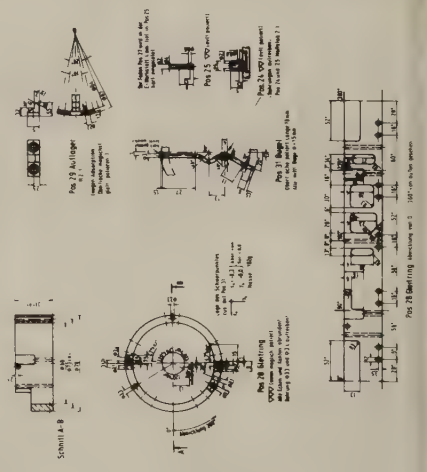


Bauteile des Grundgerüsts

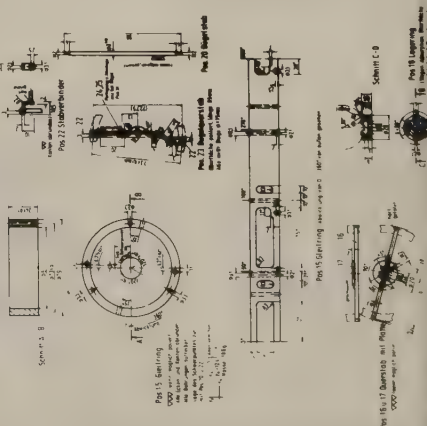
Bezeichnung	Material	Maß	Stückzahl	Einheit
1. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
2. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
3. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
4. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
5. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
6. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
7. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
8. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
9. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
10. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
11. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
12. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
13. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
14. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
15. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
16. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
17. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
18. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
19. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
20. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
21. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
22. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
23. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
24. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
25. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
26. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
27. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
28. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
29. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
30. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
31. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
32. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
33. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
34. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
35. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
36. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
37. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
38. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
39. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
40. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
41. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
42. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
43. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
44. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
45. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
46. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
47. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
48. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
49. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück
50. Stützbohle	Stb.	100 x 100	1	Stück

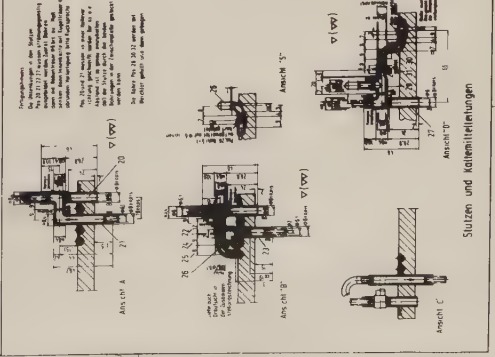
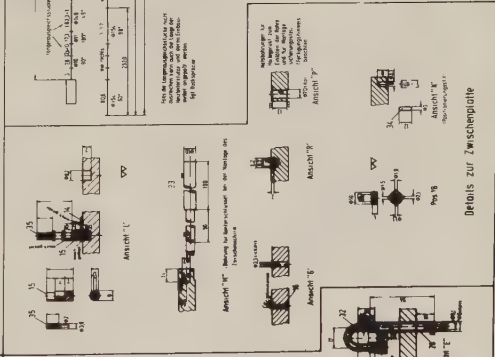
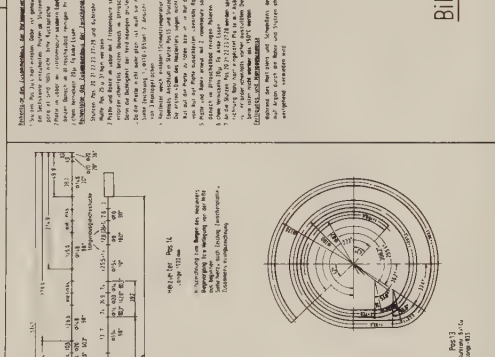
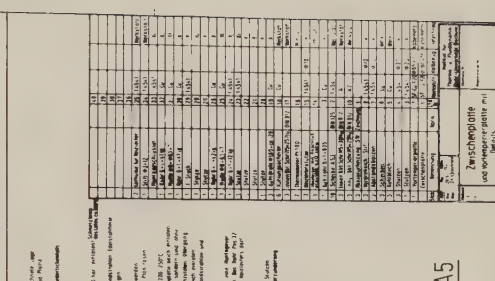
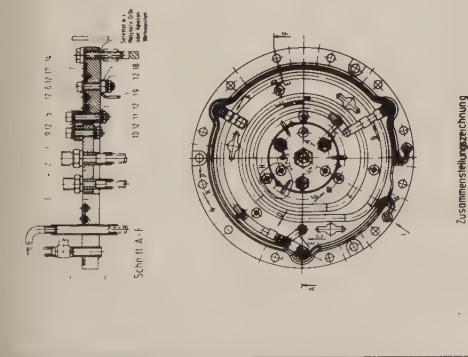
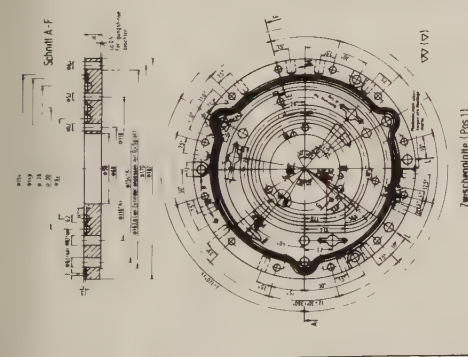
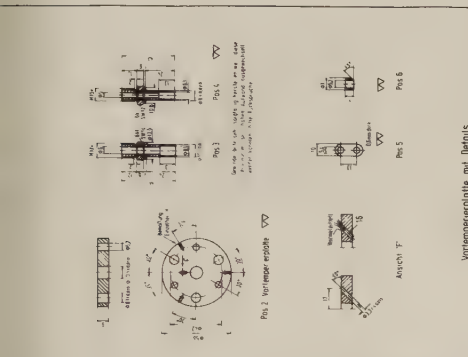
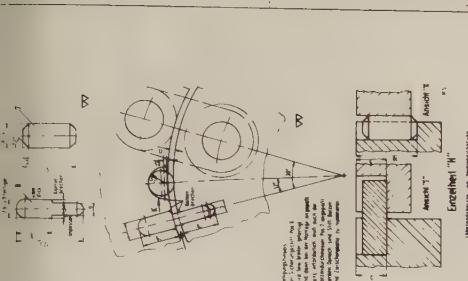


A. Hängegerät



Zusammenstellungs- und Montagezeichnung





Fertigungshinweise:

- Pos. 12, 3 müssen spiegelnd poliert werden, zur anschließenden chem. Vernickelung (20µ) (Lotstellen abdecken oder abschleifen).
- Pos. 1 und 2 werden nach dem Vernickeln mit Lötpaste (183°C) wech zusammengefügt.
- Bohrungen für Bolzen in Pos. 2 und 3 zusammen bohren und markieren (Bolzen 1-24, Schirm 1-3, bitte Rsp.)

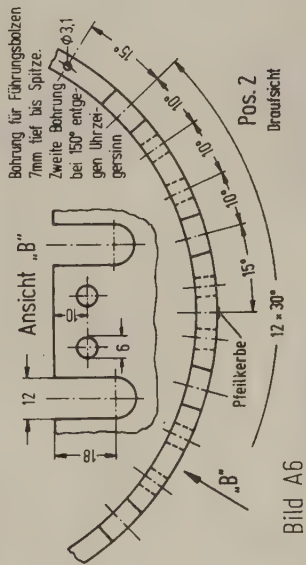
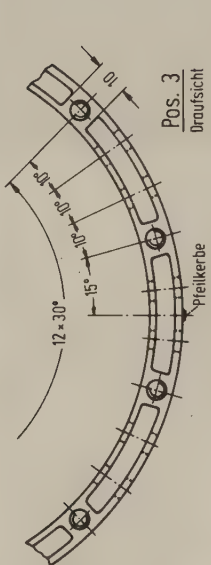
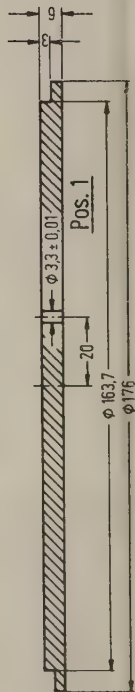
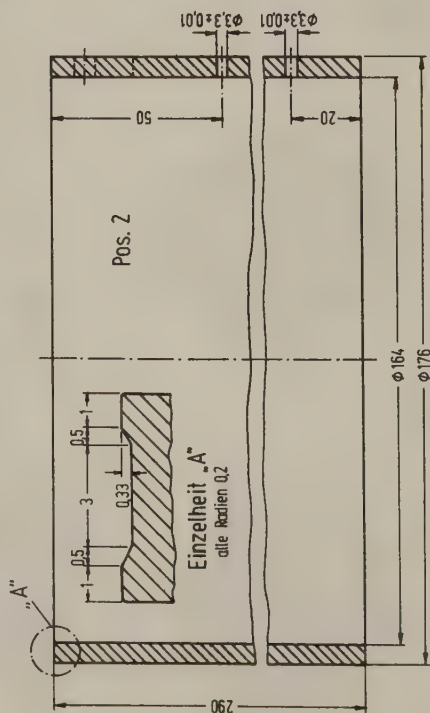
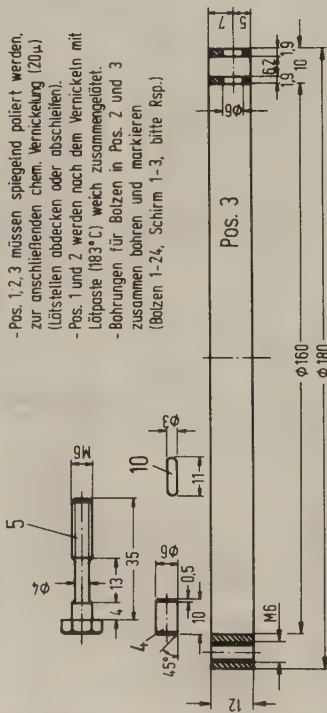


Bild A6

Stück	Benennung	Norm	Material	Werkstoff	Lieferfirma
1	Führungsschiff $\phi 3 \times 11$				
2	Bleiband $\phi 10 \text{ mm} \times \text{ca. } 500 \text{ lq.}$				
3	Spannringe $\phi 0.5$, Br. zu R-7				
4	Pl-100.0				
5	Schreiben $\phi 12/16.3 \times 3$				
6	Schrauben M6 $\times 35$				
7	Bolzen $\phi 6 \times 10$				
8	Bohrungsschiff				
9	Bohrungsschiff				
10	Bohrungsschiff				
11	Bohrungsschiff				
12	Bohrungsschiff				
13	Bohrungsschiff				
14	Bohrungsschiff				
15	Bohrungsschiff				
16	Bohrungsschiff				
17	Bohrungsschiff				
18	Bohrungsschiff				
19	Bohrungsschiff				
20	Bohrungsschiff				
21	Bohrungsschiff				
22	Bohrungsschiff				
23	Bohrungsschiff				
24	Bohrungsschiff				
25	Bohrungsschiff				
26	Bohrungsschiff				
27	Bohrungsschiff				
28	Bohrungsschiff				
29	Bohrungsschiff				
30	Bohrungsschiff				
31	Bohrungsschiff				
32	Bohrungsschiff				
33	Bohrungsschiff				
34	Bohrungsschiff				
35	Bohrungsschiff				
36	Bohrungsschiff				
37	Bohrungsschiff				
38	Bohrungsschiff				
39	Bohrungsschiff				
40	Bohrungsschiff				
41	Bohrungsschiff				
42	Bohrungsschiff				
43	Bohrungsschiff				
44	Bohrungsschiff				
45	Bohrungsschiff				
46	Bohrungsschiff				
47	Bohrungsschiff				
48	Bohrungsschiff				
49	Bohrungsschiff				
50	Bohrungsschiff				
51	Bohrungsschiff				
52	Bohrungsschiff				
53	Bohrungsschiff				
54	Bohrungsschiff				
55	Bohrungsschiff				
56	Bohrungsschiff				
57	Bohrungsschiff				
58	Bohrungsschiff				
59	Bohrungsschiff				
60	Bohrungsschiff				
61	Bohrungsschiff				
62	Bohrungsschiff				
63	Bohrungsschiff				
64	Bohrungsschiff				
65	Bohrungsschiff				
66	Bohrungsschiff				
67	Bohrungsschiff				
68	Bohrungsschiff				
69	Bohrungsschiff				
70	Bohrungsschiff				
71	Bohrungsschiff				
72	Bohrungsschiff				
73	Bohrungsschiff				
74	Bohrungsschiff				
75	Bohrungsschiff				
76	Bohrungsschiff				
77	Bohrungsschiff				
78	Bohrungsschiff				
79	Bohrungsschiff				
80	Bohrungsschiff				
81	Bohrungsschiff				
82	Bohrungsschiff				
83	Bohrungsschiff				
84	Bohrungsschiff				
85	Bohrungsschiff				
86	Bohrungsschiff				
87	Bohrungsschiff				
88	Bohrungsschiff				
89	Bohrungsschiff				
90	Bohrungsschiff				
91	Bohrungsschiff				
92	Bohrungsschiff				
93	Bohrungsschiff				
94	Bohrungsschiff				
95	Bohrungsschiff				
96	Bohrungsschiff				
97	Bohrungsschiff				
98	Bohrungsschiff				
99	Bohrungsschiff				
100	Bohrungsschiff				

1	Bohrungsschiff				
2	Bohrungsschiff				
3	Bohrungsschiff				
4	Bohrungsschiff				
5	Bohrungsschiff				
6	Bohrungsschiff				
7	Bohrungsschiff				
8	Bohrungsschiff				
9	Bohrungsschiff				
10	Bohrungsschiff				
11	Bohrungsschiff				
12	Bohrungsschiff				
13	Bohrungsschiff				
14	Bohrungsschiff				
15	Bohrungsschiff				
16	Bohrungsschiff				
17	Bohrungsschiff				
18	Bohrungsschiff				
19	Bohrungsschiff				
20	Bohrungsschiff				
21	Bohrungsschiff				
22	Bohrungsschiff				
23	Bohrungsschiff				
24	Bohrungsschiff				
25	Bohrungsschiff				
26	Bohrungsschiff				
27	Bohrungsschiff				
28	Bohrungsschiff				
29	Bohrungsschiff				
30	Bohrungsschiff				
31	Bohrungsschiff				
32	Bohrungsschiff				
33	Bohrungsschiff				
34	Bohrungsschiff				
35	Bohrungsschiff				
36	Bohrungsschiff				
37	Bohrungsschiff				
38	Bohrungsschiff				
39	Bohrungsschiff				
40	Bohrungsschiff				
41	Bohrungsschiff				
42	Bohrungsschiff				
43	Bohrungsschiff				
44	Bohrungsschiff				
45	Bohrungsschiff				
46	Bohrungsschiff				
47	Bohrungsschiff				
48	Bohrungsschiff				
49	Bohrungsschiff				
50	Bohrungsschiff				
51	Bohrungsschiff				
52	Bohrungsschiff				
53	Bohrungsschiff				
54	Bohrungsschiff				
55	Bohrungsschiff				
56	Bohrungsschiff				
57	Bohrungsschiff				
58	Bohrungsschiff				
59	Bohrungsschiff				
60	Bohrungsschiff				
61	Bohrungsschiff				
62	Bohrungsschiff				
63	Bohrungsschiff				
64	Bohrungsschiff				
65	Bohrungsschiff				
66	Bohrungsschiff				
67	Bohrungsschiff				
68	Bohrungsschiff				
69	Bohrungsschiff				
70	Bohrungsschiff				
71	Bohrungsschiff				
72	Bohrungsschiff				
73	Bohrungsschiff				
74	Bohrungsschiff				
75	Bohrungsschiff				
76	Bohrungsschiff				
77	Bohrungsschiff				
78	Bohrungsschiff				
79	Bohrungsschiff				
80	Bohrungsschiff				
81	Bohrungsschiff				
82	Bohrungsschiff				
83	Bohrungsschiff				
84	Bohrungsschiff				
85	Bohrungsschiff				
86	Bohrungsschiff				
87	Bohrungsschiff				
88	Bohrungsschiff				
89	Bohrungsschiff				
90	Bohrungsschiff				
91	Bohrungsschiff				
92	Bohrungsschiff				
93	Bohrungsschiff				
94	Bohrungsschiff				
95	Bohrungsschiff				
96	Bohrungsschiff				
97	Bohrungsschiff				
98	Bohrungsschiff				
99	Bohrungsschiff				
100	Bohrungsschiff				

Zwischenschirm

1:1

Institut für Thermo- u. Fluidodynamik Ruhr-Universität Bochum	Zeichnung-Nr.	Registrations-Nr.
---	---------------	-------------------

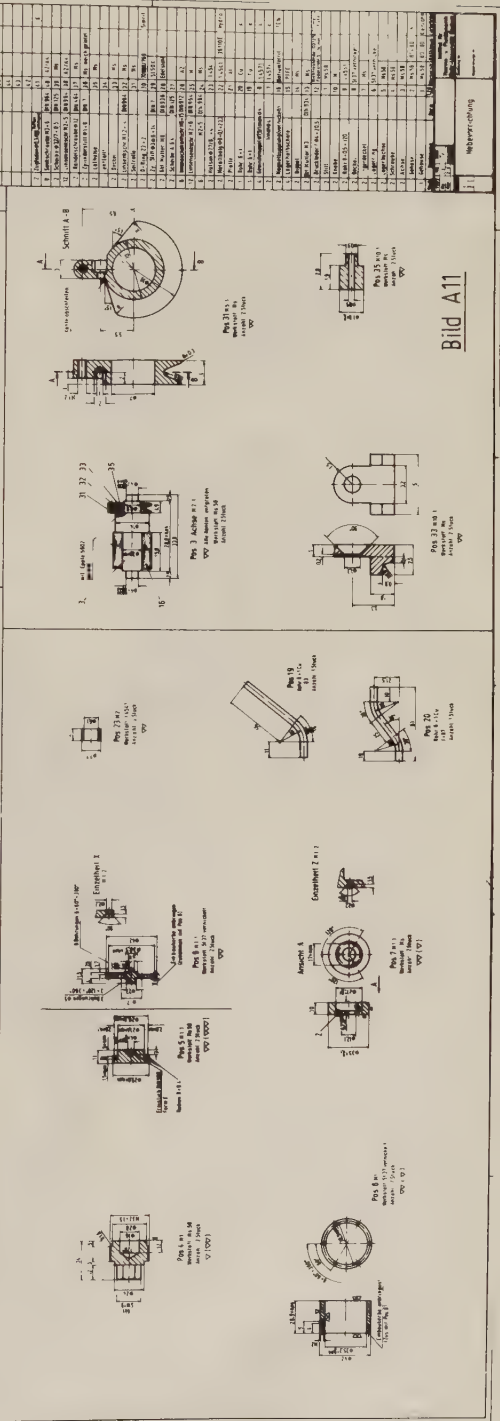
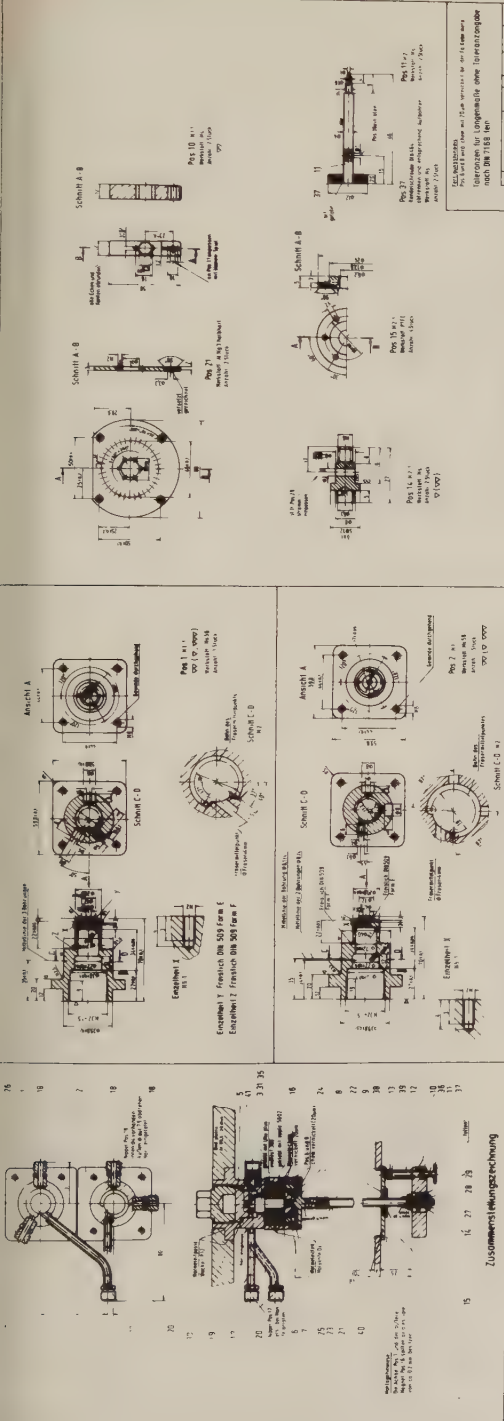


Bild A 11

Fig. 23 and 31
see page 11
see page 11

Fig. 10
see page 11
see page 11

Fig. 25
see page 11
see page 11

Fig. 21
see page 11
see page 11

Fig. 8
see page 11
see page 11

Fig. 6
see page 11
see page 11

Fig. 4
see page 11
see page 11

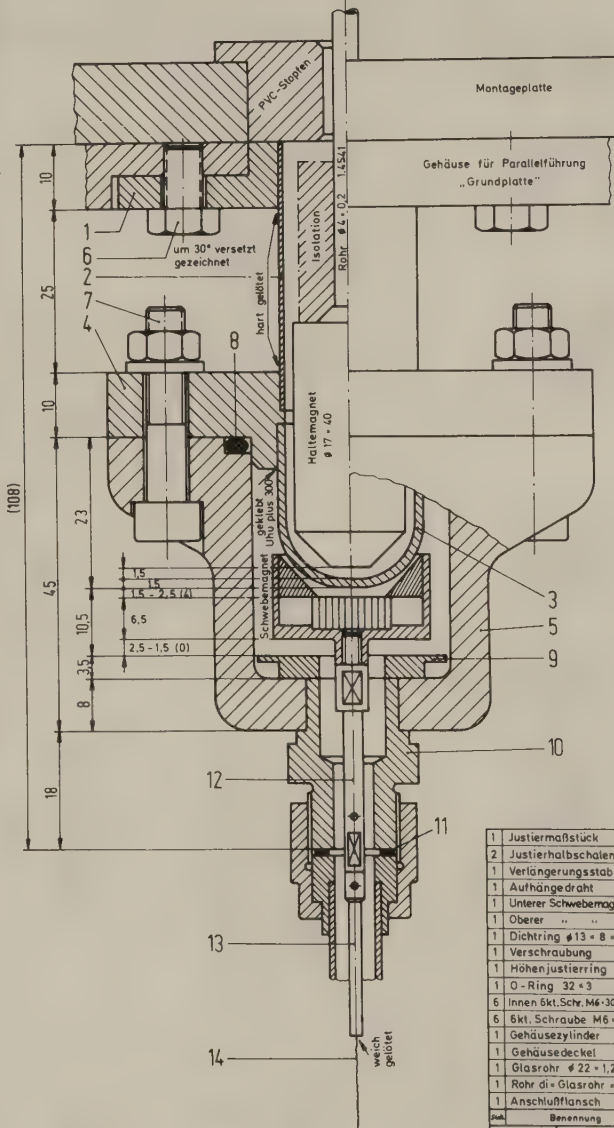


Bild A12

1	Justiermaßstück	M-S 206	17	Edelst.		W.
2	Justierhalbschalen	M-S 206	16	Ms		W.
1	Verlängerungsstab	M-S 205	15	AlCuMg/Pb/F	Ø 5	Almet
1	Aufhänge Draht		14	Pt-Tr 20%	kaltverfest.	Degussa
1	Unterer Schwebemagnetstab	M-S 205	13	AlCuMg/Pb/F	Ø 5	Almet
1	Oberer " " "	M-S 205	12	"	"	"
1	Dichtring Ø 13 x 8 = 1	DIN 7603	11	Al		Kempchen
1	Verschraubung	M-S 204	10	1.4541	Ø 20	Kl.
1	Höhenjustierling	M-S 204	9	Ms		W.
1	O-Ring 32 x 3		8	70NBR/769		Simrit
6	Innen 6kt. Schr. M6 x 30	DIN 912	7	A2		W.
6	6kt. Schraube M6 x 10	DIN 933	6	A2		W.
1	Gehäusezylinder	M-S 203	5	Ms 58	Ø 80 x 75	Dietrich
1	Gehäusedeckel	M-S 202	4	Ms 58	"	"
1	Glasrohr Ø 22 x 1,2	Lösch	3	Duran 50	Ø 22 x 1,2	Schott
1	Rohr d = Glasrohr x 0,7	M-S 202	2	1.4541		
1	Anschlußflansch	M-S 202	1	Edelst.	-	W.
Stk.	Benennung	Norm	Stk. pro	Werkstoff	Halbzeug	Lieferant

Maßstab

2:1

Kupplungsgehäuse

Zeichn.-Nr.:

9.2 Liste der als zuverlässig ausgewählten
Meßwerte von Methan

Tabelle A1: Liste der als zuverlässig ausgewählten Dampfdruckmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl	T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl
90.685	0.116660	39	98.000	0.278968	2
90.760	0.118297	9	98.166	0.282977	9
90.776	0.118604	9	98.456	0.292456	10
90.875	0.120017	9	98.660	0.298416	9
90.904	0.120100	39	99.000	0.310673	2
90.916	0.120710	9	99.227	0.317147	9
90.925	0.120857	9	99.254	0.318100	39
90.925	0.120883	9	99.335	0.320654	9
91.000	0.122289	2	99.345	0.321027	9
91.100	0.123457	9	99.348	0.321920	10
91.233	0.125576	9	99.533	0.327346	9
91.668	0.132682	9	100.000	0.345083	2
91.980	0.137909	9	100.091	0.346985	9
92.000	0.138825	2	100.203	0.352291	10
92.065	0.139375	9	100.695	0.369263	9
92.065	0.139455	9	100.929	0.378316	9
92.809	0.152694	9	100.951	0.380022	10
93.000	0.157003	2	101.000	0.382553	2
93.017	0.156760	9	101.082	0.383969	9
93.052	0.157960	10	101.088	0.385622	10
93.143	0.159200	39	101.112	0.385408	9
93.353	0.163200	39	101.266	0.391621	9
93.495	0.166093	9	101.501	0.401127	9
93.847	0.173186	9	102.000	0.423214	2
94.000	0.176944	2	102.361	0.437500	39
94.147	0.179412	9	102.426	0.440400	39
94.209	0.180825	9	102.562	0.445843	9
94.227	0.181065	9	102.632	0.449923	10
94.298	0.182452	9	102.805	0.457203	10
94.298	0.183100	39	102.985	0.464709	9
94.881	0.196344	10	103.000	0.467139	2
94.907	0.196144	9	103.645	0.495999	9
94.970	0.197464	9	103.828	0.504625	9
95.000	0.199104	2	103.882	0.507052	9
95.268	0.204637	9	104.000	0.514397	2
95.505	0.210223	9	104.250	0.525250	9
95.726	0.215800	39	104.307	0.529063	10
95.797	0.218289	10	104.358	0.530823	9
95.844	0.218529	9	104.642	0.545262	9
95.858	0.218900	39	104.653	0.545742	9
96.000	0.223361	2	104.751	0.551021	9
96.083	0.224422	9	105.000	0.565586	2
96.314	0.230568	9	105.329	0.581700	39
96.675	0.240914	10	105.424	0.587300	39
96.968	0.248033	9	105.758	0.605550	9
97.000	0.249969	2	105.960	0.616789	9
97.147	0.253006	9	106.000	0.620636	2
97.185	0.254099	9	106.090	0.625135	10
97.579	0.266152	10	106.478	0.646920	9
97.716	0.269338	9	106.660	0.657453	9

Tabelle A1: Liste der als zuverlässig ausgewählten Dampfdruckmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl	T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl
106.660	0.657519	9	123.150	2.384000	4
106.899	0.672305	9	124.000	2.522790	2
107.000	0.679891	2	125.000	2.693320	2
107.836	0.731540	10	125.090	2.709600	4
107.959	0.738939	9	126.000	2.873070	2
108.000	0.743229	2	127.000	3.060830	2
108.087	0.746925	9	128.000	3.257900	2
108.169	0.752752	9	129.000	3.464400	2
108.380	0.766670	9	130.000	3.680230	2
108.510	0.775670	9	131.000	3.906180	2
108.569	0.779800	39	132.000	4.141760	2
108.884	0.801300	39	132.831	4.343100	8
109.000	0.811319	2	133.000	4.388080	2
109.017	0.810267	9	133.150	4.426499	4
109.386	0.837158	9	134.000	4.644739	2
109.650	0.856143	9	135.000	4.912539	2
109.843	0.870222	9	136.000	5.190780	2
110.000	0.883939	2	137.000	5.480969	2
110.181	0.896207	9	138.000	5.783330	2
110.534	0.923004	9	138.150	5.829800	4
111.000	0.961443	2	139.000	6.096419	2
111.296	0.983653	9	140.000	6.421980	2
111.296	0.983946	9	140.000	6.422000	5
111.358	0.988466	9	140.020	6.429899	4
111.358	0.988500	39	141.000	6.760610	2
111.708	1.017600	39	142.000	7.111600	2
111.744	1.020330	9	143.000	7.475760	2
111.744	1.020863	9	143.150	7.532700	4
111.780	1.024249	9	144.000	7.852480	2
111.789	1.024500	39	145.000	8.243898	2
111.793	1.024796	9	146.000	8.649099	2
111.818	1.027036	9	146.025	8.662399	8
111.830	1.028196	9	147.000	9.067980	2
111.880	1.032635	9	148.000	9.502060	2
111.918	1.035782	9	148.150	9.569500	4
112.000	1.044760	2	149.000	9.950120	2
112.006	1.042874	9	150.000	10.414200	2
113.000	1.132810	2	150.650	10.724199	4
113.150	1.146200	4	151.000	10.892399	2
114.000	1.226440	2	152.000	11.385899	2
115.000	1.325430	2	153.000	11.897598	2
115.000	1.326240	2	153.150	11.976000	4
116.000	1.431110	2	154.000	12.423498	2
117.000	1.543380	2	155.000	12.966599	2
118.000	1.661630	2	155.440	13.211599	4
119.000	1.787070	2	156.000	13.525900	2
120.000	1.919100	2	157.000	14.103399	2
121.000	2.058110	2	158.000	14.698198	2
122.000	2.205240	2	158.888	15.243999	8
123.000	2.359860	2	159.000	15.310200	2

Tabelle A1: Liste der als zuverlässig ausgewählten Dampfdruckmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl	T [K]	p _s [bar]	Autoren- kennzahl
160.000	15.940399	2	184.150	37.616295	4
160.000	15.926998	5	184.735	38.317093	8
161.000	16.587898	2	184.746	38.334000	8
161.450	16.886200	4	185.900	39.764496	4
162.000	17.257698	2	185.910	39.776993	4
162.650	17.699200	4	186.000	39.888596	2
163.000	17.941597	2	186.000	39.869995	5
163.150	18.046200	4	186.100	40.016296	4
164.000	18.648899	2	187.000	41.166298	2
165.000	19.372299	2	187.450	41.751495	4
166.000	20.120098	2	187.600	41.947998	4
166.522	20.516998	8	187.909	42.358093	8
167.000	20.883099	2	188.000	42.474396	2
168.000	21.674397	2	188.150	42.675896	4
168.550	22.111198	4	188.600	43.279594	4
169.000	22.480999	2	188.700	43.414597	4
169.150	22.600300	4	188.936	43.734894	8
170.000	23.309799	2	189.000	43.824097	2
170.750	23.942699	4	189.400	44.371895	4
171.000	24.159897	2	189.500	44.510300	4
172.000	25.032299	2	189.650	44.718796	4
172.386	25.357998	5	189.926	45.049095	6
173.000	25.929096	2	189.947	45.091698	6
173.150	26.063900	4	189.966	45.109894	6
173.950	26.800499	4	189.970	45.166695	4
174.000	26.849098	2	190.000	45.209198	2
174.250	27.080498	4	190.000	45.191994	5
175.000	27.790398	2	190.004	45.218498	8
176.000	28.761097	2	190.030	45.251198	4
176.514	29.264896	8	190.134	45.350998	6
177.000	29.750000	2	190.250	45.562897	4
178.000	30.769398	2	190.272	45.598793	8
178.050	30.818298	4	190.313	45.609398	6
178.150	30.921597	4	190.322	45.627693	6
178.250	31.025097	4	190.350	45.705299	4
179.000	31.808998	2	190.370	45.733795	4
180.000	32.881996	2	190.430	45.821198	4
180.000	32.883995	2	190.446	45.789795	6
180.000	32.864998	5	190.500	45.920395	4
180.717	33.659294	8			
181.000	33.976295	2			
181.300	34.309898	4			
181.550	34.590500	4			
182.000	35.098000	2			
182.000	35.099998	2			
183.000	36.256096	2			
183.150	36.427895	4			
183.900	37.314896	4			
184.000	37.434494	2			
184.000	37.414993	5			

Tabelle A2: Liste der als zuverlässig ausgewählten Siededichtenmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	ρ' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl	T [K]	ρ' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl
90.680	28.149998	5	140.020	23.507000	4
91.000	28.117496	21	143.150	23.150997	4
93.150	27.949200	12	145.000	22.931999	3
93.512	27.910000	2	145.000	22.931198	11
95.000	27.788998	5	145.000	22.932999	5
97.173	27.605000	2	145.448	22.879997	2
98.150	27.526600	12	150.000	22.331997	3
100.000	27.366997	5	150.000	22.328999	3
100.150	27.354500	21	150.000	22.321796	11
101.434	27.242996	2	150.000	22.324997	5
103.150	27.097698	12	151.555	22.129997	2
105.000	26.945797	11	153.150	21.924500	4
105.000	26.933998	5	155.000	21.685997	3
105.165	26.915997	2	155.000	21.677998	5
108.050	26.663799	21	155.440	21.620197	4
108.150	26.652100	12	157.199	21.378998	2
109.611	26.526997	2	160.000	20.990997	3
110.000	26.498497	11	160.000	20.987598	11
110.000	26.490997	5	160.000	20.980000	5
113.150	26.197697	12	163.150	20.509899	4
113.150	26.204399	4	163.699	20.427998	2
113.772	26.146000	2	165.000	20.233997	3
114.940	26.039597	21	165.000	20.218998	5
115.000	26.044296	11	169.326	19.491997	2
115.000	26.035000	5	170.000	19.386997	3
117.746	25.781998	2	170.000	19.370998	5
118.150	25.733898	12	170.750	19.235798	4
120.000	25.572098	11	173.150	18.779598	4
120.000	25.565998	5	175.000	18.419998	3
121.893	25.387997	2	175.000	18.417000	3
123.150	25.261398	12	175.000	18.400997	5
123.150	25.261597	4	175.053	18.389999	2
125.000	25.084499	11	178.000	17.730999	5
125.000	25.080997	5	178.150	17.701599	4
125.090	25.071499	4	180.000	17.253998	3
125.825	24.998997	2	180.000	17.248997	3
129.657	24.610996	2	180.000	17.231998	5
130.000	24.557999	3	181.000	16.961998	5
130.000	24.577499	11	182.000	16.674999	5
130.000	24.577999	5	183.000	16.367996	5
133.150	24.251400	4	183.150	16.335697	4
133.773	24.185997	2	184.000	16.059998	3
133.878	24.175999	2	184.000	16.053997	3
135.000	24.040997	3	184.000	16.035999	5
135.000	24.053997	11	185.000	15.672998	5
135.000	24.054996	5	185.910	15.331200	4
139.352	23.577999	2	186.000	15.285999	3
140.000	23.500000	3	186.000	15.268999	5
140.000	23.506699	11	187.000	14.807999	5
140.000	23.507999	5	187.485	14.582998	6

Tabelle A2: Liste der als zuverlässig ausgewählten Siededichtenmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	ρ' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl	T [K]	ρ' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl
188.000	14.283998	3			
188.000	14.259998	5			
188.150	14.196098	4			
189.000	13.560999	5			
189.331	13.299999	6			
189.404	13.200998	5			
189.650	12.954599	4			
189.727	12.879000	6			
190.067	12.397999	6			
190.070	12.439999	7			
190.170	12.269999	7			
190.250	12.028898	4			
190.270	12.070000	7			
190.335	11.824999	6			
190.370	11.789999	7			
190.462	11.366999	6			
190.470	11.410000	7			
190.535	10.796000	6			

Tabelle A3: Liste der als zuverlässig ausgewählten Tau-dichtenmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	ρ'' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl	T [K]	ρ'' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl
90.680	0.015679	3	160.060	1.592600	16
90.680	0.015669	14	160.939	1.646000	17
90.680	0.015544	15	161.450	1.692000	4
92.000	0.018142	15	162.000	1.724900	14
94.000	0.022649	15	162.650	1.780400	4
96.000	0.028305	14	163.150	1.819900	4
96.000	0.027984	15	164.120	1.888000	13
98.000	0.034238	15	166.136	2.069000	5
99.828	0.041900	17	166.500	2.086100	17
100.000	0.041509	15	168.000	2.232000	14
102.000	0.050883	14	168.550	2.294000	4
105.377	0.069000	17	169.067	2.348800	3
108.000	0.085288	14	169.150	2.353900	4
110.925	0.108000	17	169.270	2.368700	3
111.846	0.115600	16	169.417	2.385800	3
111.876	0.115600	16	169.468	2.388100	3
113.150	0.126800	4	169.601	2.405400	3
114.000	0.135010	14	169.794	2.423600	3
116.475	0.161600	17	171.307	2.588000	5
119.949	0.203500	16	172.386	2.713000	5
120.000	0.203940	14	173.088	2.797200	3
122.027	0.232800	17	173.150	2.801900	4
123.150	0.249200	4	173.290	2.820300	3
124.476	0.270500	13	173.473	2.848000	3
126.000	0.296390	14	173.489	2.845700	3
127.581	0.326500	17	173.675	2.870000	3
129.977	0.375500	16	173.857	2.893500	3
132.000	0.417340	14	173.950	2.903000	4
133.137	0.444500	17	174.000	2.900900	14
133.150	0.444900	4	174.250	2.942200	4
135.933	0.518000	13	175.711	3.146000	5
138.000	0.572670	14	176.928	3.327000	5
138.150	0.577500	4	177.094	3.350100	3
138.696	0.593500	17	177.292	3.380100	3
140.061	0.641000	16	177.328	3.386300	3
143.150	0.741200	4	177.485	3.410800	3
144.000	0.769650	14	177.509	3.420900	3
144.256	0.780100	17	177.700	3.460200	3
148.150	0.938500	4	178.050	3.501700	4
148.504	0.952400	13	178.250	3.534600	4
149.816	1.010800	17	179.077	3.680000	5
150.000	1.017800	14	180.000	3.849000	5
150.000	1.018300	16	180.000	3.832000	14
150.650	1.052700	4	181.105	4.066299	3
153.150	1.177500	4	181.300	4.108100	4
155.378	1.295000	17	181.304	4.107699	3
156.000	1.329900	14	181.389	4.126900	3
156.351	1.349500	13	181.506	4.149599	3
159.271	1.544000	13	181.550	4.160500	4
160.000	1.589000	5	181.560	4.162000	5

Tabelle A3: Liste der als zuverlässig ausgewählten Tau-
dichtenmeßwerte von Methan (vgl. Abschnitt 6.2)

T [K]	ρ'' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl	T [K]	ρ'' [kg/m ³]	Autoren- kennzahl
181.589	4.165600	3	190.270	8.359999	7
181.768	4.204200	3	190.299	8.391998	6
182.000	4.257999	5	190.350	8.573099	4
182.000	4.237300	14	190.370	8.619999	7
183.117	4.521199	3	190.370	8.588598	4
183.150	4.535299	4	190.470	9.000000	7
183.322	4.570399	3	190.500	9.160999	6
183.514	4.618899	3	190.544	9.685999	6
183.900	4.737499	4	190.550	10.058998	6
184.000	4.747000	5			
184.000	4.719700	14			
184.087	4.782499	3			
184.125	4.782200	3			
184.150	4.804099	4			
184.285	4.826300	3			
184.370	4.846200	3			
184.471	4.879700	3			
184.510	4.887600	3			
185.900	5.350300	4			
186.000	5.362000	5			
186.000	5.321099	14			
186.100	5.421100	4			
186.103	5.407700	3			
186.129	5.409599	3			
186.304	5.482699	3			
186.319	5.479500	3			
186.501	5.557099	3			
186.518	5.559099	3			
187.450	5.971000	4			
187.600	6.040199	4			
188.000	6.148499	14			
188.140	6.292999	3			
188.150	6.327200	4			
188.343	6.406699	3			
188.545	6.527800	3			
188.600	6.594399	4			
188.700	6.654400	4			
189.400	7.196400	4			
189.500	7.282100	4			
189.650	7.450000	4			
189.650	7.452999	4			
189.785	7.551000	6			
189.970	7.846999	4			
190.000	7.829000	5			
190.000	7.755500	14			
190.030	7.906199	4			
190.066	7.934999	6			
190.070	8.000000	7			
190.170	8.169998	7			
190.250	8.388100	4			

9.3 Tabellierte Zustandsgrößen von Methan als Hilfs- werte für die Messung und Auswertung

Tabelle A 4

Die tabellierten Daten wurden nach den Gleichungen der IUPAC [3] berechnet.

Um die Zuverlässigkeit der Angaben abzuschätzen, sind die Werte mit den berechneten Daten aus einer Zustandsgleichung von Goodwin [66] verglichen worden. Die Abweichungen betrugen auch bei den abgeleiteten Größen maximal wenige Prozent.

Tabelle A4: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach [3])

T_s	p_s	ρ'	ρ''	Z''	dT_s/dp_s	dp_s/dT_s	dp_s/dT_s	dp/dT_s	dp/dT_s	$\frac{dp/dT_s}{p}$	$\frac{dp/dT_s}{p}$	$\frac{dp/dT_s}{p}$	$\frac{dp/dT_s}{p}$	$\frac{dp/dT_s}{p}$	$\frac{dp/dT_s}{p}$
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	—	mK/mbar	mbar/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK
90.680	0.11719	451.231	0.2519	0.990	66.273	0.0151	1.268	-0.029	1.177	-0.113	757.90	0.001	85.858	0.001	85.858
91.000	0.12210	450.809	0.2515	0.990	64.096	0.0156	1.278	-0.029	1.169	-0.113	729.77	0.001	82.444	0.001	82.444
92.000	0.13853	449.487	0.2935	0.990	57.847	0.0173	1.248	-0.029	1.142	-0.112	649.56	0.001	72.769	0.001	72.769
93.000	0.15672	448.161	0.3286	0.990	52.347	0.0191	1.219	-0.030	1.116	-0.111	579.68	0.002	64.413	0.002	64.413
94.000	0.17688	446.832	0.3669	0.989	47.492	0.0211	1.191	-0.030	1.090	-0.110	518.61	0.002	57.177	0.002	57.177
95.000	0.19888	445.498	0.4087	0.988	43.194	0.0232	1.164	-0.030	1.066	-0.109	465.10	0.002	50.891	0.002	50.891
96.000	0.22314	444.160	0.4541	0.988	39.380	0.0254	1.138	-0.030	1.042	-0.109	418.09	0.002	45.416	0.002	45.416
97.000	0.24972	442.817	0.5034	0.987	35.985	0.0278	1.113	-0.030	1.019	-0.108	376.69	0.002	40.634	0.002	40.634
98.000	0.27877	441.469	0.5568	0.986	32.956	0.0303	1.088	-0.031	0.997	-0.107	340.14	0.002	36.445	0.002	36.445
99.000	0.31046	440.116	0.6145	0.985	30.247	0.0331	1.065	-0.031	0.976	-0.106	307.78	0.002	32.768	0.002	32.768
100.000	0.34495	438.758	0.6768	0.983	27.819	0.0359	1.042	-0.031	0.955	-0.106	279.08	0.002	29.531	0.002	29.531
101.000	0.38241	437.395	0.7439	0.982	25.637	0.0390	1.020	-0.031	0.935	-0.105	253.56	0.002	26.674	0.002	26.674
102.000	0.42302	436.025	0.8160	0.981	23.672	0.0422	0.999	-0.031	0.915	-0.105	230.81	0.002	24.148	0.002	24.148
103.000	0.46696	434.650	0.8933	0.979	21.898	0.0457	0.978	-0.032	0.896	-0.104	210.50	0.002	21.908	0.002	21.908
104.000	0.51441	433.268	0.9762	0.978	20.294	0.0493	0.958	-0.032	0.878	-0.103	192.32	0.002	19.917	0.002	19.917
105.000	0.56557	431.880	1.0649	0.976	18.841	0.0531	0.938	-0.032	0.861	-0.103	176.01	0.002	18.145	0.002	18.145
106.000	0.62063	430.485	1.1596	0.974	17.521	0.0571	0.920	-0.032	0.843	-0.103	161.36	0.002	16.563	0.002	16.563
107.000	0.67978	429.083	1.2606	0.972	16.321	0.0613	0.901	-0.033	0.827	-0.102	148.17	0.002	15.149	0.002	15.149
108.000	0.74324	427.674	1.3681	0.971	15.226	0.0657	0.884	-0.033	0.811	-0.102	136.27	0.002	13.881	0.002	13.881
109.000	0.81121	426.258	1.4825	0.969	14.227	0.0703	0.866	-0.033	0.795	-0.101	125.52	0.002	12.743	0.002	12.743
110.000	0.88389	424.834	1.6039	0.967	13.313	0.0751	0.850	-0.034	0.780	-0.101	115.79	0.002	11.719	0.002	11.719
111.000	0.96150	423.402	1.7328	0.965	12.476	0.0802	0.834	-0.034	0.765	-0.101	106.96	0.002	10.797	0.002	10.797
111.631	1.01311	422.494	1.8180	0.963	11.984	0.0834	0.824	-0.034	0.756	-0.101	101.81	0.002	10.261	0.002	10.261
112.000	1.04426	421.962	1.8693	0.962	11.708	0.0854	0.818	-0.034	0.751	-0.101	98.94	0.002	9.964	0.002	9.964
113.000	1.13240	420.514	2.0138	0.960	11.002	0.0909	0.803	-0.035	0.738	-0.100	91.65	0.002	9.210	0.002	9.210
114.000	1.22268	419.057	2.1665	0.958	10.352	0.0966	0.788	-0.035	0.724	-0.100	85.00	0.002	8.527	0.002	8.527
115.000	1.32568	417.591	2.3277	0.956	9.752	0.1025	0.773	-0.035	0.711	-0.100	78.93	0.002	7.908	0.002	7.908
116.000	1.43128	416.117	2.4978	0.953	9.199	0.1087	0.760	-0.036	0.699	-0.100	73.38	0.002	7.344	0.002	7.344
117.000	1.54317	414.632	2.6770	0.951	8.687	0.1151	0.746	-0.036	0.687	-0.100	68.31	0.003	6.831	0.003	6.831
118.000	1.66158	413.139	2.8657	0.948	8.214	0.1217	0.733	-0.036	0.675	-0.100	63.65	0.003	6.363	0.003	6.363
119.000	1.78675	411.635	3.0642	0.945	7.774	0.1286	0.720	-0.037	0.664	-0.100	59.38	0.003	5.936	0.003	5.936
120.000	1.91892	410.121	3.2728	0.943	7.367	0.1357	0.707	-0.037	0.653	-0.100	55.45	0.003	5.545	0.003	5.545
121.000	2.05933	408.597	3.4918	0.940	6.987	0.1431	0.695	-0.037	0.643	-0.100	51.83	0.003	5.187	0.003	5.187
122.000	2.20523	407.062	3.7216	0.937	6.635	0.1507	0.683	-0.038	0.632	-0.100	48.50	0.003	4.859	0.003	4.859
123.000	2.35986	405.516	3.9626	0.934	6.306	0.1586	0.672	-0.038	0.622	-0.100	45.42	0.003	4.557	0.003	4.557
124.000	2.52248	403.958	4.2151	0.931	5.999	0.1667	0.661	-0.039	0.613	-0.100	42.58	0.003	4.253	0.003	4.253

Tabelle A4: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach [3])

T_s	P_s	ρ'	ρ''	Z''	dI_s/dP_s	dP_s/dI_s	dP_s/dI_s	dP_s/dI_s	$\frac{dP_s}{dI_s} \left(\frac{P_s}{P_s} \right)$	$\frac{dP_s}{dI_s} \left(\frac{P_s}{P_s} \right)$	$\frac{dP_s}{dI_s} \left(\frac{P_s}{P_s} \right)$	$\frac{dP_s}{dI_s} \left(\frac{P_s}{P_s} \right)$
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	—	mK/mbar	mK/mbar	mK/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mbar	10 ⁻⁴ /mbar
125.000	2.69333	402.389	4.4794	0.928	5.713	0.1751	0.650	-0.039	0.604	-0.101	39.95	0.003
126.000	2.87266	400.808	4.7560	0.925	5.445	0.1837	0.639	-0.040	0.595	-0.101	37.51	0.003
127.000	3.06074	399.214	5.0452	0.922	5.194	0.1925	0.629	-0.040	0.586	-0.101	35.25	0.003
128.000	3.25782	397.608	5.3474	0.918	4.959	0.2017	0.619	-0.041	0.578	-0.102	33.15	0.003
129.000	3.46415	395.999	5.6631	0.915	4.738	0.2110	0.609	-0.041	0.570	-0.102	31.21	0.003
130.000	3.67999	394.356	5.9927	0.911	4.531	0.2207	0.600	-0.042	0.562	-0.102	29.39	0.004
131.000	3.90561	392.710	6.3366	0.908	4.337	0.2306	0.590	-0.042	0.554	-0.103	27.70	0.004
132.000	4.14126	391.050	6.6953	0.904	4.154	0.2408	0.581	-0.043	0.547	-0.103	26.13	0.004
133.000	4.38721	389.374	7.0693	0.900	3.981	0.2512	0.573	-0.043	0.540	-0.104	24.66	0.004
134.000	4.64372	387.684	7.4589	0.896	3.819	0.2619	0.564	-0.044	0.533	-0.105	23.29	0.004
135.000	4.91106	385.979	7.8649	0.893	3.665	0.2728	0.556	-0.044	0.527	-0.105	22.00	0.004
136.000	5.18950	384.257	8.2876	0.888	3.520	0.2841	0.547	-0.045	0.520	-0.106	20.80	0.004
137.000	5.47929	382.519	8.7276	0.884	3.383	0.2956	0.539	-0.046	0.514	-0.107	19.68	0.004
138.000	5.78072	380.764	9.1855	0.880	3.254	0.3073	0.532	-0.046	0.509	-0.108	18.62	0.004
139.000	6.09405	378.992	9.6620	0.876	3.131	0.3194	0.524	-0.047	0.503	-0.109	17.63	0.005
140.000	6.41955	377.202	10.1575	0.871	3.015	0.3317	0.517	-0.048	0.498	-0.110	16.70	0.005
141.000	6.75750	375.393	10.6729	0.866	2.905	0.3443	0.509	-0.048	0.492	-0.111	15.83	0.005
142.000	7.10817	373.565	11.2087	0.862	2.800	0.3571	0.502	-0.049	0.487	-0.112	15.01	0.005
143.000	7.47183	371.718	11.7657	0.857	2.701	0.3703	0.496	-0.050	0.483	-0.113	14.24	0.005
144.000	7.84877	369.849	12.3446	0.852	2.606	0.3837	0.489	-0.051	0.478	-0.114	13.51	0.006
145.000	8.23926	367.960	12.9462	0.847	2.517	0.3974	0.482	-0.052	0.474	-0.116	12.82	0.006
146.000	8.64358	366.049	13.5714	0.842	2.431	0.4113	0.476	-0.053	0.470	-0.117	12.17	0.006
147.000	9.06201	364.115	14.2210	0.836	2.350	0.4256	0.470	-0.053	0.466	-0.119	11.56	0.006
148.000	9.49483	362.158	14.8960	0.831	2.272	0.4401	0.464	-0.054	0.462	-0.120	10.99	0.006
149.000	9.94234	360.176	15.5972	0.825	2.198	0.4549	0.458	-0.055	0.458	-0.122	10.44	0.007
150.000	10.40481	358.169	16.3258	0.820	2.127	0.4701	0.452	-0.056	0.455	-0.124	9.92	0.007
151.000	10.88254	356.136	17.0829	0.814	2.060	0.4855	0.446	-0.057	0.452	-0.126	9.44	0.007
152.000	11.37582	354.075	17.8695	0.808	1.995	0.5012	0.441	-0.059	0.449	-0.128	8.97	0.008
153.000	11.88495	351.986	18.6870	0.802	1.934	0.5171	0.435	-0.060	0.446	-0.130	8.53	0.008
154.000	12.41021	349.868	19.5366	0.796	1.875	0.5334	0.430	-0.061	0.443	-0.133	8.12	0.008
155.000	12.95191	347.718	20.4197	0.790	1.818	0.5500	0.425	-0.062	0.441	-0.135	7.72	0.009
156.000	13.51035	345.536	21.3379	0.783	1.764	0.5669	0.420	-0.064	0.439	-0.138	7.35	0.009
157.000	14.08584	343.321	22.2926	0.777	1.712	0.5841	0.415	-0.065	0.437	-0.141	6.99	0.010
158.000	14.67869	341.070	23.2857	0.770	1.662	0.6016	0.410	-0.067	0.435	-0.144	6.66	0.010
159.000	15.28920	338.782	24.3189	0.763	1.614	0.6195	0.405	-0.068	0.433	-0.148	6.33	0.011

9.4 Tabelle der Zustandsgrößen auf der Phasengrenze
Gas - Flüssigkeit von Methan, berechnet mit den
neu aufgestellten Gleichungen (6.7), (6.8), (6.9),
(vgl. Abschnitt 6.4).

Tabelle A 5

Tabelle A5: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach den Gleichungen (6.7), (6.8), (6.9))

T _s	p _s	ρ ⁱ	ρ ⁿ	Z ⁿ	dT _s /dp _s	dp _s /dT _s	dp _s /dT _s 10 ⁻⁴ /mK	dρ ⁿ /dT _s 10 ⁻⁴ /mK	dρ ⁿ /dT _s 10 ⁻⁴ /mK	r
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	-	mK/mbar	mbar/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	kJ/kg
90.685	0.11691	451.459	0.2508	0.992	66.419	0.0151	1.288	-0.029	1.188	544.05
91.000	0.12173	451.041	0.2603	0.991	64.269	0.0156	1.278	-0.029	1.179	543.55
92.000	0.13812	449.712	0.2925	0.990	58.000	0.0172	1.248	-0.030	1.150	541.95
93.000	0.15626	448.377	0.3277	0.989	52.481	0.0191	1.219	-0.030	1.122	540.38
94.000	0.17628	447.037	0.3661	0.988	47.610	0.0210	1.192	-0.030	1.096	538.82
95.000	0.19832	445.691	0.4080	0.987	43.299	0.0231	1.165	-0.030	1.070	537.28
96.000	0.22252	444.340	0.4535	0.986	39.472	0.0253	1.139	-0.031	1.045	535.75
97.000	0.24904	442.984	0.5029	0.985	36.067	0.0277	1.113	-0.031	1.021	534.22
98.000	0.27802	441.621	0.5563	0.984	33.029	0.0303	1.089	-0.031	0.998	532.69
99.000	0.30964	440.253	0.6140	0.983	30.312	0.0330	1.065	-0.031	0.976	531.16
100.000	0.34406	438.878	0.6763	0.982	27.876	0.0359	1.043	-0.031	0.955	529.63
101.000	0.38145	437.498	0.7433	0.980	25.688	0.0389	1.021	-0.032	0.934	528.09
102.000	0.42198	436.111	0.8152	0.979	23.718	0.0422	0.999	-0.032	0.915	526.54
103.000	0.46583	434.718	0.8925	0.978	21.939	0.0456	0.978	-0.032	0.895	524.97
104.000	0.51320	433.318	0.9751	0.976	20.331	0.0492	0.958	-0.032	0.877	523.39
105.000	0.56427	431.911	1.0636	0.975	18.874	0.0530	0.939	-0.033	0.859	521.80
106.000	0.61923	430.497	1.1580	0.973	17.551	0.0570	0.920	-0.033	0.842	520.18
107.000	0.67829	429.077	1.2586	0.972	16.347	0.0612	0.902	-0.033	0.825	518.54
108.000	0.74165	427.649	1.3658	0.970	15.250	0.0656	0.884	-0.033	0.809	516.87
109.000	0.80951	426.214	1.4797	0.968	14.248	0.0702	0.867	-0.034	0.794	515.19
110.000	0.88209	424.771	1.6008	0.967	13.333	0.0750	0.850	-0.034	0.779	513.47
111.000	0.95959	423.321	1.7291	0.965	12.493	0.0800	0.834	-0.034	0.764	511.73
111.655 ⁴	1.01322	422.365	1.8175	0.963	11.981	0.0835	0.824	-0.035	0.755	510.57
112.000	1.04224	421.863	1.8651	0.963	11.723	0.0853	0.818	-0.035	0.750	509.95
113.000	1.13027	420.396	2.0091	0.961	11.016	0.0908	0.803	-0.035	0.737	508.15
114.000	1.22388	418.922	2.1612	0.958	10.364	0.0965	0.788	-0.035	0.724	506.31
115.000	1.32331	417.438	2.3220	0.956	9.764	0.1024	0.774	-0.036	0.711	504.45
116.000	1.42880	415.946	2.4915	0.954	9.209	0.1086	0.760	-0.036	0.699	502.55
117.000	1.54057	414.446	2.6702	0.951	8.696	0.1150	0.746	-0.036	0.687	500.61
118.000	1.65887	412.936	2.8584	0.949	8.221	0.1216	0.733	-0.037	0.675	498.64
119.000	1.78392	411.417	3.0565	0.946	7.781	0.1285	0.720	-0.037	0.664	496.63
120.000	1.91597	409.888	3.2646	0.944	7.373	0.1356	0.708	-0.037	0.654	494.59

Tabelle A5: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach den Gleichungen (6.7), (6.8), (6.9))

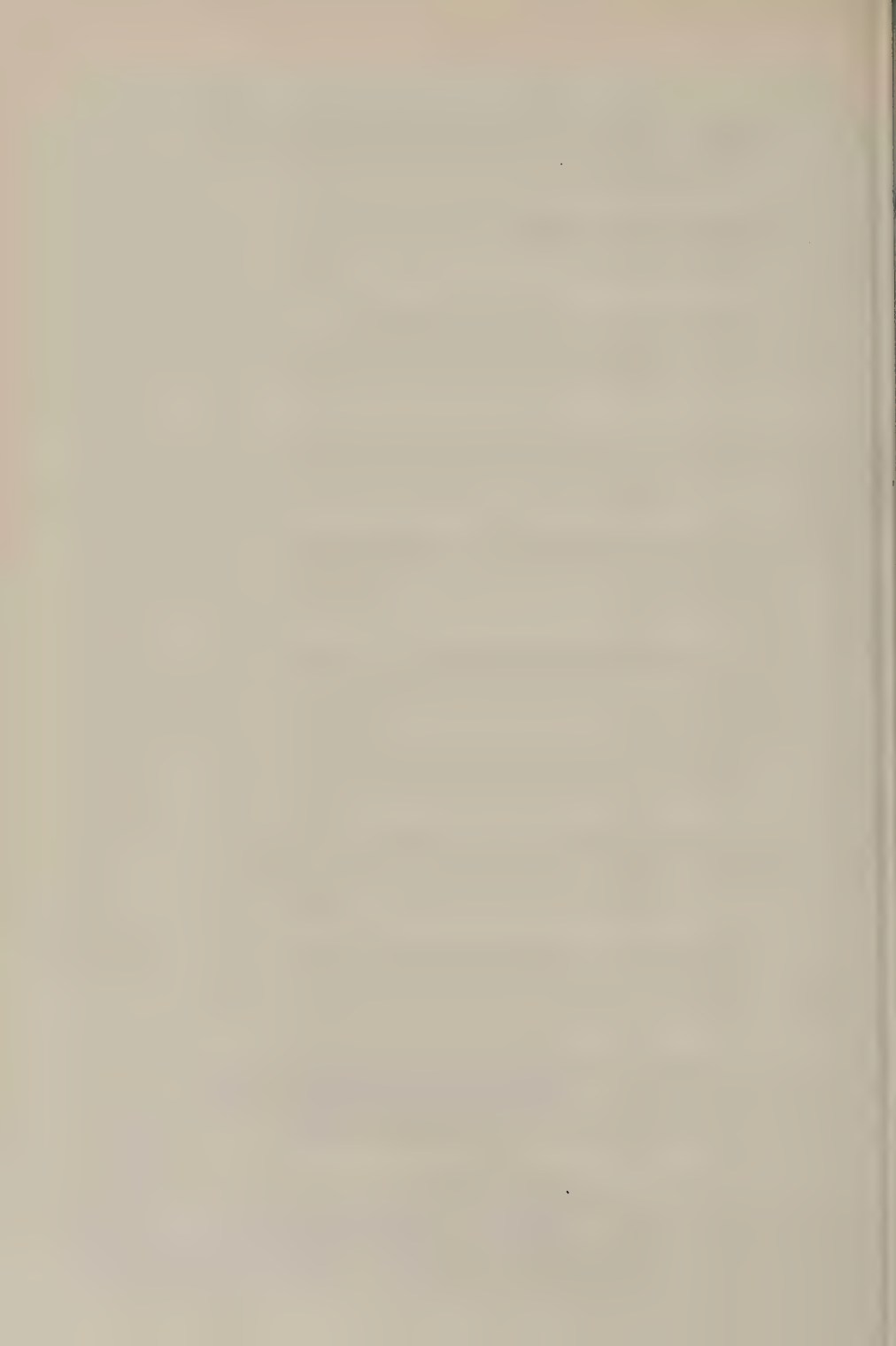
T_s	P_s	ρ'	ρ''	Z''	dT_s/dP_s	dp_s/dT_s	$\frac{dp_s/dT_s}{P_s}$	$\frac{dp_s/dT_s}{\rho'}$	$\frac{dp''/dT_s}{\rho''}$	i
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	-	mK/mbar	mbar/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	KJ/kg
121.000	2.05527	408.349	3.4833	0.941	6.993	0.1430	0.696	-0.038	0.643	492.51
122.000	2.20206	406.800	3.7128	0.938	6.639	0.1506	0.684	-0.038	0.633	490.39
123.000	2.35658	405.241	3.9535	0.935	6.310	0.1585	0.672	-0.039	0.623	488.24
124.000	2.51910	403.671	4.2059	0.932	6.003	0.1666	0.661	-0.039	0.614	486.04
125.000	2.68985	402.090	4.4701	0.929	5.716	0.1750	0.650	-0.039	0.605	483.81
126.000	2.86910	400.498	4.7467	0.926	5.447	0.1836	0.640	-0.040	0.596	481.53
127.000	3.05710	398.895	5.0360	0.922	5.196	0.1925	0.630	-0.040	0.587	479.22
128.000	3.25410	397.279	5.3385	0.919	4.960	0.2016	0.620	-0.041	0.579	476.86
129.000	3.46037	395.651	5.6545	0.915	4.740	0.2110	0.610	-0.041	0.571	474.46
130.000	3.67617	394.011	5.9845	0.912	4.532	0.2206	0.600	-0.042	0.563	472.02
131.000	3.90175	392.358	6.3290	0.908	4.337	0.2306	0.591	-0.042	0.556	469.53
132.000	4.13738	390.692	6.6883	0.904	4.154	0.2407	0.582	-0.043	0.549	467.00
133.000	4.38333	389.012	7.0630	0.900	3.981	0.2512	0.573	-0.043	0.542	464.43
134.000	4.63986	387.317	7.4535	0.896	3.818	0.2619	0.564	-0.044	0.535	461.81
135.000	4.90724	385.609	7.8604	0.892	3.664	0.2729	0.556	-0.045	0.528	459.14
136.000	5.18574	383.885	8.2841	0.888	3.519	0.2841	0.548	-0.045	0.522	456.42
137.000	5.47563	382.146	8.7253	0.884	3.382	0.2957	0.540	-0.046	0.516	453.65
138.000	5.77718	380.390	9.1844	0.880	3.252	0.3075	0.532	-0.046	0.510	450.83
139.000	6.09066	378.619	9.6620	0.875	3.130	0.3195	0.525	-0.047	0.504	447.96
140.000	6.41634	376.830	10.1589	0.871	3.013	0.3319	0.517	-0.048	0.499	445.04
141.000	6.75451	375.023	10.6755	0.866	2.903	0.3445	0.510	-0.048	0.493	442.06
142.000	7.10544	373.199	11.2126	0.861	2.798	0.3574	0.503	-0.049	0.488	439.02
143.000	7.46940	371.355	11.7709	0.856	2.698	0.3706	0.496	-0.050	0.483	435.93
144.000	7.84669	369.492	12.3511	0.851	2.604	0.3840	0.489	-0.051	0.479	432.78
145.000	8.23757	367.609	12.9539	0.846	2.514	0.3978	0.483	-0.052	0.474	429.56
146.000	8.64233	365.705	13.5802	0.841	2.428	0.4118	0.476	-0.052	0.470	426.28
147.000	9.06126	363.778	14.2309	0.836	2.347	0.4261	0.470	-0.053	0.466	422.93
148.000	9.49464	361.830	14.9067	0.830	2.269	0.4407	0.464	-0.054	0.462	419.52
149.000	9.94276	359.857	15.6087	0.825	2.195	0.4556	0.458	-0.055	0.458	416.04
150.000	10.40591	357.860	16.3379	0.819	2.124	0.4708	0.452	-0.056	0.455	412.48

Tabelle A5: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach den Gleichungen (6.7), (6.8), (6.9))

T_s	p_s	ρ'	ρ''	Z''	dT_s/dp_s	dp_s/dT_s	$\frac{dp_s}{dT_s} \frac{s}{p_s}$	$\frac{do'}{dT_s} \frac{s}{\rho'}$	$\frac{do''}{dT_s} \frac{s}{\rho''}$	r
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	-	mK/hbar	mbar/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	kJ/kg
151.000	10.88438	355.838	17.0952	0.814	2.057	0.4862	0.447	-0.057	0.452	408.85
152.000	11.37846	353.789	17.8820	0.808	1.992	0.5020	0.441	-0.058	0.448	405.13
153.000	11.88846	351.712	18.6993	0.802	1.930	0.5181	0.436	-0.059	0.445	401.34
154.000	12.41467	349.607	19.5484	0.796	1.871	0.5344	0.430	-0.061	0.443	397.46
155.000	12.95739	347.471	20.4308	0.790	1.815	0.5511	0.425	-0.062	0.440	393.50
156.000	13.51693	345.303	21.3478	0.783	1.760	0.5680	0.420	-0.063	0.438	389.44
157.000	14.09359	343.102	22.3011	0.777	1.708	0.5853	0.415	-0.065	0.436	385.29
158.000	14.68768	340.866	23.2923	0.770	1.659	0.6029	0.410	-0.066	0.434	381.03
159.000	15.29953	338.594	24.3233	0.763	1.611	0.6208	0.406	-0.068	0.432	376.68
160.000	15.92944	336.283	25.3960	0.756	1.565	0.6391	0.401	-0.069	0.431	372.21
161.000	16.57774	333.931	26.5126	0.749	1.521	0.6576	0.397	-0.071	0.430	367.63
162.000	17.24476	331.536	27.6753	0.742	1.478	0.6765	0.392	-0.073	0.429	362.93
163.000	17.93083	329.096	28.8868	0.735	1.437	0.6957	0.388	-0.075	0.428	358.11
164.000	18.63628	326.608	30.1497	0.727	1.398	0.7153	0.384	-0.077	0.428	353.15
165.000	19.36146	324.068	31.4672	0.720	1.360	0.7352	0.380	-0.079	0.428	348.06
166.000	20.10673	321.475	32.8424	0.712	1.324	0.7554	0.376	-0.082	0.428	342.82
167.000	20.87243	318.823	34.2792	0.704	1.289	0.7760	0.372	-0.084	0.428	337.42
168.000	21.65893	316.109	35.7815	0.695	1.255	0.7970	0.368	-0.087	0.429	331.86
169.000	22.46661	313.328	37.3540	0.687	1.222	0.8184	0.364	-0.090	0.431	326.12
170.000	23.29595	310.476	39.0018	0.678	1.190	0.8402	0.361	-0.093	0.433	320.20
171.000	24.14705	307.546	40.7305	0.669	1.160	0.8623	0.357	-0.097	0.435	314.08
172.000	25.02052	304.532	42.5467	0.660	1.130	0.8849	0.354	-0.100	0.438	307.75
173.000	25.91696	301.442	44.4579	0.650	1.101	0.9079	0.350	-0.105	0.441	301.18
174.000	26.83654	298.222	46.4726	0.640	1.074	0.9313	0.347	-0.109	0.445	294.36
175.000	27.77978	294.907	48.6007	0.630	1.047	0.9552	0.344	-0.114	0.450	287.28
176.000	28.74718	291.470	50.8538	0.620	1.021	0.9796	0.341	-0.120	0.456	279.89
177.000	29.73924	287.898	53.2456	0.609	0.995	1.0045	0.338	-0.127	0.463	272.17
178.000	30.75646	284.174	55.7926	0.598	0.971	1.0300	0.335	-0.134	0.472	264.09
179.000	31.79943	280.279	58.5146	0.586	0.947	1.0560	0.332	-0.142	0.481	255.60
180.000	32.86872	276.186	61.4363	0.574	0.924	1.0827	0.329	-0.152	0.493	246.65

Tabelle A5: Zustandsgrößen von Methan (Berechnet nach den Gleichungen (6.7), (6.8), (6.9))

T_s	P_s	ρ'	ρ''	Z''	dT_s/dp_s	dp_s/dT_s	$\frac{dp_s/dT_s}{p_s}$	$\frac{dp_s/dT_s}{\rho'}$	$\frac{dp_s/dT_s}{\rho''}$	τ
K	bar	kg/m ³	kg/m ³	-	mK/mbar	mbar/mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	10 ⁻⁴ /mK	kJ/kg
181.000	33.96499	271.866	64.5885	0.561	0.701	1.1100	0.327	-0.164	0.508	237.16
182.000	35.00892	267.279	68.0109	0.547	0.879	1.1380	0.324	-0.177	0.525	227.05
183.000	36.24430	262.372	71.7557	0.533	0.857	1.1669	0.322	-0.194	0.547	216.20
184.000	37.42298	257.073	75.8944	0.517	0.836	1.1966	0.320	-0.215	0.575	204.47
185.000	38.63495	251.280	80.5208	0.500	0.815	1.2275	0.318	-0.242	0.612	191.62
186.000	39.87834	244.841	85.8122	0.482	0.794	1.2596	0.316	-0.279	0.662	177.33
187.000	41.15458	237.503	91.9952	0.462	0.773	1.2932	0.314	-0.333	0.735	161.05
188.000	42.46544	228.807	99.5377	0.438	0.752	1.3289	0.313	-0.421	0.852	141.81
189.000	43.81351	217.720	109.4731	0.409	0.731	1.3679	0.312	-0.597	1.082	117.41
189.500	44.50274	210.450	116.1684	0.390	0.720	1.3893	0.312	-0.782	1.317	101.53
189.800	44.92161	205.003	121.2711	0.377	0.713	1.4033	0.312	-0.986	1.571	89.71
190.000	45.20327	200.575	125.4691	0.366	0.708	1.4134	0.313	-1.218	1.855	80.15
190.100	45.34488	197.980	127.9484	0.360	0.705	1.4188	0.313	-1.396	2.070	74.56
190.200	45.48703	195.001	130.8111	0.353	0.702	1.4245	0.313	-1.654	2.376	68.18
190.300	45.62978	191.439	134.2556	0.345	0.699	1.4306	0.314	-2.071	2.865	60.57
190.400	45.77318	186.846	138.7282	0.334	0.696	1.4376	0.314	-2.899	3.815	50.81
190.450	45.84516	183.803	141.7083	0.328	0.694	1.4415	0.314	-3.761	4.787	44.37
190.500	45.91735	179.635	145.8084	0.319	0.691	1.4462	0.315	-5.762	6.998	35.58
190.520	45.94630	177.272	148.1402	0.314	0.690	1.4485	0.315	-7.713	9.118	30.61
190.540	45.97529	173.831	151.5436	0.307	0.689	1.4514	0.316	-13.015	14.787	23.40
190.550	45.98982	170.897	154.4528	0.302	0.688	1.4534	0.316	-23.597	25.906	17.25
190.557	46.00000	162.692	162.6921	0.286	0.686	1.4567	0.317	∞	∞	0.00



L e b e n s l a u f

Reiner Kleinrahm,
geboren am 1. Oktober 1948 in Ratingen, verheiratet.

April 1955 - März 1963	Volksschule in Ratingen
April 1963 - März 1966	* Lehre als technischer Zeichner, Firma Dürr, Ratingen, Abschluß: Gehilfenbrief
April 1966 - Jan. 1967	* Technischer Zeichner bei der Firma Dürr
April 1966 - Jan. 1967	Berufsaufbauschule Düsseldorf, Abendklasse
Febr. 1967 - Jan. 1968	Berufsaufbauschule Düsseldorf, Tagesklasse, Abschluß: Fachschulreife
Juli 1967 - Aug. 1967	* Gießereipraktikum, Firma Siebeck, Ratingen
Jan. 1968 - März 1968	* Gießereipraktikum, Firma Pulch, Ratingen
April 1968 - Sept. 1969	Wehrdienst
Sept. 1969 - Juni 1972	Ingenieurschule Düsseldorf, Fachrichtung: Verfahrenstechnik, Abschluß: Ingenieur (grad.)
Nov. 1970 - Juli 1971	* Hilfsassistent an der Ingenieurschule Düsseldorf
Okt. 1971 - Dez. 1971	* Ingenieurarbeit bei der Firma Bayer in Uerdingen
März 1972 - Sept. 1972	* Programmierer bei der Firma Balcke-Dürr, Ratingen
Okt. 1972 - April 1973	Studium der Betriebswirtschafts- lehre an der TH-Aachen
April 1973 - Jan. 1977	Studium des allgemeinen Maschinen- baus an der Universität Bochum, Abschluß: Diplom-Ingenieur
seit Febr. 1977	* Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermo- und Fluiddynamik (Arbeitsgruppe experimentelle Thermodynamik, Prof. Dr.-Ing. W. Wagner) der Universität Bochum

* = Berufliche Tätigkeiten



